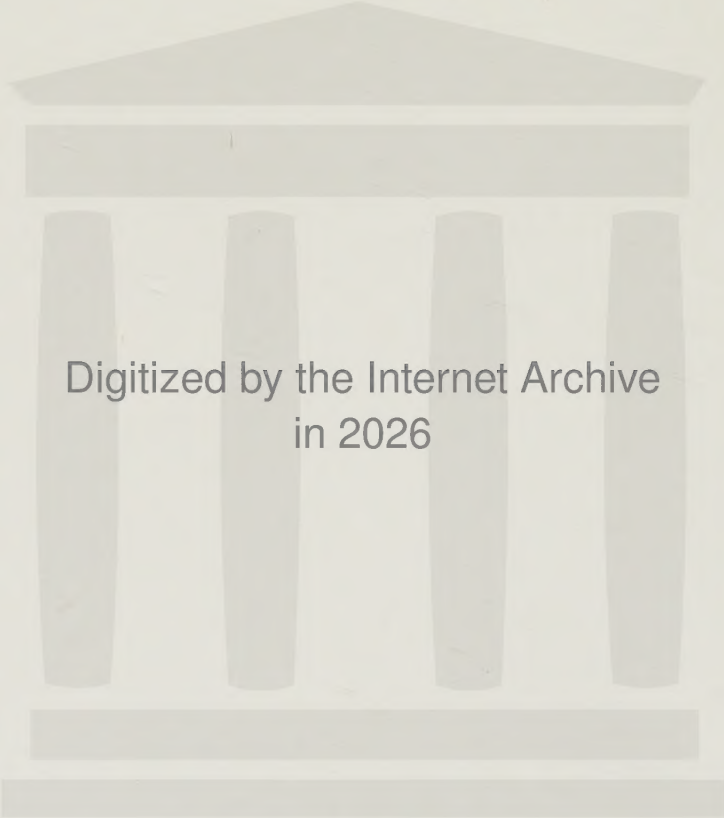


Neue Cyclotrisilane und Cyclotetrasilane
sowie Synthese von Disilen-Abfangprodukten

Diss. Oldenburg

1987

Karl-Ludwig Thom



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546312_0010

Neue Cyclotrisilane und Cyclotetrasilane
sowie Synthese von Disilen-Abfangprodukten

Vom

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von

Karl-Ludwig Thom

geb. am 16.01.1957 in Petersdorf/Bösel

Erstreferent: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Korreferent: Prof. Dr. S. Pohl

Tag der Disputation: 02. März 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1983 bis Oktober 1986 im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch danke ich für die sehr interessante und aktuelle Themenstellung, besonders aber für seine wertvollen Anregungen und die ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1000 Einleitung	1
2000 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse	5
2100 Darstellung der Dialkylhalogen- und Dialkyldihalogensilane	5
2200 Darstellung der Tetraalkyldisilane, Tetraalkyldihalogendisilane und eines Octacyclohexyltetrasilans	10
2300 Bildung von Peralkylcyclooligosilanen	15
2310 Reduktive Enthalogenisierung dihalogen-substituierter Silane mit Alkalimetallen	19
2311 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium	19
2312 Umsetzung von tert-Butyldichlorcyclohexylsilan mit Lithium	26
2313 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium	27
2314 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit Lithium	28
2315 Umsetzung von 1,4-Dichloroctacyclohexyltetrasilan mit Kalium	29

2320	Reduktive Enthalo-genierung dihalogen-substituierter Silane mit Naphthalin/ Alkalimetallen	31
2321	Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan mit Naphthalin/Natrium	31
2322	Umsetzung von tert-Butylcyclohexyldiiodsilan mit Naphthalin/Lithium	33
2323	Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Naphthalin/Lithium	34
2324	Umsetzung von tert-Butyldiiodisopropylsilan mit Naphthalin/Lithium	35
2330	Chemische und physikalische Eigenschaften der Cyclosilane	39
2400	Reduktive Enthalo-genierung der Tetraalkyldihalogendisilane in Gegenwart von Abfangreagenzien	45
2410	Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan mit Naphthalin/ Natrium und 1,3-Diphenylisobenzofuran	46
2420	Umsetzungen von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/ Lithium	49

2430	Umsetzungen von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan und von 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddissilan mit Anthracen/Lithium	51
2440	Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen	54
2450	Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen	57
2460	Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen	59
2500	Umsetzung einiger Cyclotetrasilane mit Lithium und Phenylacetylen	61
2600	Photolyse der 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octadiene	63
2700	Photolyse von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan	64
2800	Zur Bildung von Disilenylradikalanionen	66
2900	Röntgenstrukturanalysen	68
3000	Experimenteller Teil	84
3010	Arbeitstechnik	84
3020	Ausgangsverbindungen	84

	Seite
3030 Analysenmethoden	89
3100 Darstellung der Dialkylhalogen- und Dialkyldihalogensilane	91
3200 Darstellung der Tetraalkyldisilane, Tetraalkyldihalogendisilane und eines Octacyclohexyltetrasilans	100
3300 Bildung von Peralkylcyclooligosilanen	117
3310 Reduktive Enthalogenisierung dihalogen- substituierter Silane mit Alkalime- tallen	117
3311 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2- dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium	117
3312 Umsetzung von tert-Butyldichlorcyclo- hexylsilan mit Lithium	121
3313 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2- dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium	122
3314 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclo- hexyldisilan mit Lithium	123
3315 Umsetzung von 1,4-Dichloroctacyclo- hexyltetrasilan mit Kalium	124
3320 Reduktive Enthalogenisierung dihalogen- substituierter Silane mit Naphthalin/ Alkalimetallen	125

	Seite
3321 Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan mit Naphthalin/Natrium	125
3322 Umsetzung von tert-Butylcyclohexyldiiodsilan mit Naphthalin/Lithium	126
3323 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Naphthalin/Lithium	127
3324 Umsetzung von tert-Butyldiiodisopropylsilan mit Naphthalin/Lithium	130
3400 Reduktive Enthalogenisierung der Tetraalkyldihalogendisilane in Gegenwart von Abfangreagenzien	132
3410 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan mit Naphthalin/Natrium und 1,3-Diphenylisobenzofuran	132
3420 Umsetzungen von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium	135
3430 Umsetzungen von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan und von 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium	138
3440 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen	141

	Seite
3450 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen	146
3460 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen	152
3500 Umsetzung einiger Cyclotetrasilane mit Lithium und Phenylacetylen	154
3600 Photolyse der 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octadiene	156
3700 Photolyse von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan	158
3800 Zur Bildung von Disilenylradikal-Anionen	160
3900 Röntgenstrukturanalysen	161
4000 Zusammenfassung	178
5000 Literaturverzeichnis	186

1000 Einleitung

Nachdem in den letzten Jahrzehnten mehrfach Disilen-Spezies in der Literatur ¹⁻³⁾ als reaktive Zwischenstufen postuliert worden waren, gelang erstmals 1981 West, Michl et al. ⁴⁾ durch Photolyse von 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan die Isolierung und Charakterisierung des Tetramesityldisilens, der ersten, bei Raumtemperatur stabilen Verbindung mit einer Si=Si-Doppelbindung.

Als weitere stabile Verbindungen dieses Typs folgten das Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen ⁵⁾ und Tetrakis(2,6-diethylphenyl)disilen ⁶⁾ sowie das 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilen und 1,2-Dimesityl-1,2-di[bis(trimethylsilyl)amino]disilen ⁷⁾. Alle diese Disilene sind durch das Vorliegen mindestens einer Arylgruppe je Silicium charakterisiert ⁸⁾.

Während die Tetraaryldisilene unbegrenzt haltbar sind, lagert sich im Falle des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilens das Z-Isomere langsam in das stabilere E-Isomere um. Tetra-tert-butyldisilen ist dagegen, wie Arbeiten in unserem Arbeitskreis ⁹⁾ und von Masamune et al. ¹⁰⁾ zeigten, trotz der optimalen Abschirmung der Si=Si-Bindung nur wenige Stunden bei Raumtemperatur beständig und geht durch intermolekulare Abstraktionsreaktionen in die entsprechenden Disilane über.

Die bisherige Nichtexistenz stabiler tetraalkylsubstituierter Disilene dürfte im Gegensatz zu den arylsubstituierten Verbindungen auf die unterschiedliche Verdrillung der Si=Si-Bindung zurückzuführen sein. Während sich die scheibenförmigen Arylgruppen so anordnen können, daß eine maximale Torsion der Si=Si-Bindung von 10° resultiert ^{6, 11)}, bewirken die tert-Butylliganden im Tetra-tert-butylidisilen eine wesentlich stärkere Verdrillung und damit eine erhöhte Reaktivität der Doppelbindung.

Nahezu parallel zu der Synthese stabiler Disilene konnten in den letzten Jahren Erfolge in der Darstellung kleinerer Ringsysteme des Siliciums, der Cyclo-tetrasilane und speziell der Cyclotrisilane verzeichnet werden. Obwohl Cyclosilane schon seit längerer Zeit bekannt sind ¹²⁾, gelang erst 1982 Masamune et al. ⁵⁾ die Synthese des ersten Cyclotrisilans in Form des Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrisilans, das gleichzeitig die Ausgangssubstanz für die photochemische Erzeugung des oben angeführten Disilens bildete.

Als erste alkylsubstituierte Cyclotrisilane wurden dann 1983 und 1984 in den Arbeitskreisen von Masamune ¹³⁾, Watanabe und Nagai ^{14, 15)} sowie von A. Schäfer ¹⁶⁾ aus unserem Arbeitskreis Hexakis(1-ethylpropyl)cyclotrisilan, Hexaneopentylcyclotrisilan und Hexa-tert-butylcyclotrisilan dargestellt und zum Teil vollständig charakterisiert ¹⁷⁾.

Das Interesse an Cyclosilanen ist auf die ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zurückzuführen. So sind, wie teilweise erst kürzlich gezeigt werden konnte, nicht nur photochemische Ringverengungen unter Herauslösung eines oder mehrerer Silylene bis zum Disilen möglich ^{5, 6, 18, 19)}, sondern auch die photochemische bzw. chemische Si-Si-Bindungsspaltung unter Bildung von Silylen- und Disilen-Abfangprodukten, offenkettigen Oligosilanen oder von Ringinsertionsprodukten ^{20 - 25)}.

Eine genaue Betrachtung der bekannten Cyclosilane und ihrer Bildungsreaktionen zeigt weiterhin, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der bevorzugten Ringgröße und dem sterischen Anspruch der an den Siliciumatomen gebundenen Substituenten zu bestehen scheint ²⁶⁾.

In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten zur Darstellung des Tetra-tert-butyldisilens ^{9, 27)} und des Hexa-tert-butyldisilans ¹⁶⁾ durch reduktive Enthalo-genierung tert-butyldisubstituierter Dihalogensilane und Dihalogendisilane war daher zu prüfen, inwieweit der sukzessive Ersatz der tert-Butylgruppe durch sterisch weniger anspruchsvolle Alkylsubstituenten die Ringgröße und die Eigenschaften der erwarteten Cyclosilane beeinflußt. Als geeignete Substituenten wurden die konformativ bewegliche Cyclohexylgruppe und die Isopropylgruppe ausgewählt.

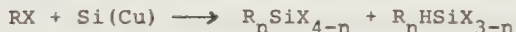
Ein zusätzlicher Aspekt war die mögliche Isolierung
oder das Abfangen alkylsubstituierter Disilene.

2000 Beschreibung und Diskussion der Versuchser-
gebnisse

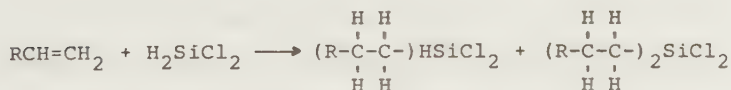
2100 Darstellung der Dialkylhalogen- und Dialkyl-
dihalogensilane

Alkylsubstituierte Silane und Halogensilane sind, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, auf unterschiedlichen Wegen zugänglich.

In diesem Zusammenhang ist zunächst die Müller-Rochow-Synthese zu nennen, bei der Alkylhalogenide über erhitztes Silicium mit Kupfer als Promotor geleitet werden.



Eine Alternative besteht in der Hydrosilylierung von Alkenen z.B. mit Dichlorsilan in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure, Tris(triphenylphosphan)rhodiumchlorid oder anderen Metallkomplexen als Katalysatoren ²⁸⁾.



Ein weiteres, in der Literatur häufig angewendetes Verfahren ist schließlich die Umsetzung von Halogensilanen, speziell Tetra- und Trihalogensilanen mit

Transmetallierungskomponenten wie Grignard- oder Alkalimetallverbindungen, wobei der Substitutionsgrad im wesentlichen durch die gewählten Reaktionsbedingungen sowie durch die sterischen und elektronischen Einflüsse der Substituenten am Siliciumatom beeinflusst wird ^{29 - 32}).



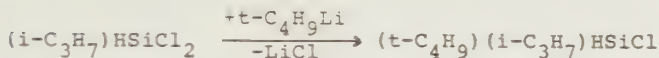
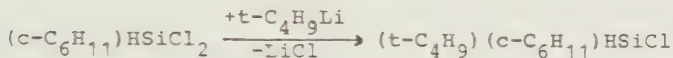
Ein entscheidender Vorteil dieser Methode besteht darin, daß aus leicht verfügbaren Ausgangssubstanzen wie Trichlorsilan oder Siliciumtetrachlorid in relativ wenigen Reaktionsschritten ein gezielter Aufbau unterschiedlich substituierter Silane und Halogensilane möglich ist.



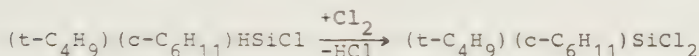
Entsprechend wurde dieser Reaktionsweg auch für die Darstellung der tert-Butylcyclohexyl- und tert-Butylisopropylhalogensilane gewählt. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, wie vorangegangene eigene Arbeiten gezeigt hatten, vom Trichlorsilan auszugehen und zuerst den sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten einzuführen.

Daher wurden zunächst die bereits in der Literatur ^{33 - 35}) beschriebenen cyclohexyl- und isopropylsubstituierten Monoalkyldichlorsilane synthetisiert und

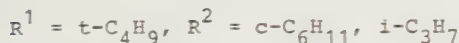
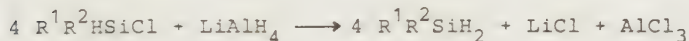
diese dann im zweiten Reaktionsschritt mit tert-Butyllithium zu den Dialkylhalogensilanen umgesetzt.



Die nachfolgende Chlorierung des tert-Butylchlorcyclohexylsilans mit elementarem Chlor bei $-40^\circ C$ lieferte das tert-Butyldichlorcyclohexylsilan.



Für die Darstellung der Dialkyldiiodsilane wurde auf eine literaturbekannte und in unserem Arbeitskreis mehrfach erprobte Methode zur direkten Iodierung der Si-H-Bindung mit elementarem Iod zurückgegriffen ^{27, 36, 37}). Dazu wurden zunächst aus den Dialkylchlorsilanen durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die Dihydridosilane dargestellt und diese dann mit Iod umgesetzt.



Die nach der Aufarbeitung resultierenden farblosen Dialkyldiiodsilane wurden aufgrund ihrer erhöhten Zersetzungsneigung nur NMR- und massenspektroskopisch

charakterisiert. Einen Überblick über die erhaltenen Produktausbeuten, Siedepunkte und spektroskopischen Daten der Dialkylsilane gibt Tabelle 1.

Tab. 1: Ausbeuten, Siedepunkte und spektroskopische Daten der Dialkylsilane

Dialkylsilane	Ausb. [%]	Siedepunkte [°C]	MS-Spektrum rel. Int. M ⁺ [%]	IR-Spektrum $\nu_{\text{Si-H}}$ [cm ⁻¹]	¹ H-NMR-Spektrum δ [ppm] Si-H Si-t-C ₄ H ₉
(t-C ₄ H ₉) (c-C ₆ H ₁₁)HSiCl	83	91-92/20mbar	4	2145	4,30 (s) 1,05 (s)
(t-C ₄ H ₉) (c-C ₆ H ₁₁)SiH ₂	73	64/18mbar	8	2120	3,45 (d) 1,00 (s) 3 _J = 2 Hz
(t-C ₄ H ₉) (c-C ₆ H ₁₁)SiCl ₂	82	109-110/18mbar	1	-----	----- 1,10 (s)
(t-C ₄ H ₉) (c-C ₆ H ₁₁)SiI ₂	68	-----	9	-----	----- 1,05 (s)
(t-C ₄ H ₉) (i-C ₃ H ₇)HSiCl	75	151-152	3	2175	4,35 (s) 1,05 (s)
(t-C ₄ H ₉) (i-C ₃ H ₇)SiH ₂	78	113-114	13	2120	3,50 (s) 1,00 (s)
(t-C ₄ H ₉) (i-C ₆ H ₇)SiI ₂	81	-----	9	-----	----- 1,00 (s)

2200 Darstellung der Tetraalkyldisilane, Tetraalkyl-
dihalogensilane und eines Octacyclohexyltetra-
silans

Tetraalkylsubstituierte Disilane, die eine ideale Vorstufe für die Synthese einer Vielzahl unterschiedlicher Dihalogendisilane darstellen, können prinzipiell nach verschiedenen Verfahren erhalten werden.

Ein Verfahren ist die Transalkylierung zwischen halogenreichen Disilanen und Alkylmagnesium- bzw. Alkyl-lithiumverbindungen. Allerdings treten hier bei höherem Substitutionsgrad und bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten Nebenreaktionen wie Si-Si-Bindungsspaltungen, Oligomerisierungen oder auch die unspezifische Bildung von Hydridosilanen auf, was in der Regel zu schwer auftrennbaren Produktgemischen führt ³⁸⁾.

Ein wesentlich selektiveres Verfahren besteht dagegen in der Wurtz-analogen Synthese, bei der organylsubstituierte Halogenmonosilane mit aktiven Metallen umgesetzt werden. Als Metalle können Lithiumdispersionen sowie Schmelzen aus Natrium und Kalium oder reinem Kalium verwendet werden. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß meist nur symmetrisch substituierte Disilane darstellbar sind.

Da sich die Wurtz-analoge Synthese bereits bei der Darstellung des 1,1,2,2-Tetra-tert-butyldisilans ³⁹⁾

aus dem Di-tert-butylchlorsilan bewährt hatte, sollte dieses Syntheseprinzip auch auf die im Vorabschnitt beschriebenen Dialkylchlorsilane anwendbar sein.

In der Tat lieferte mehrstündiges Erhitzen von tert-Butylchlorcyclohexylsilan bzw. tert-Butylchlorisopropylsilan mit äquimolaren Mengen an geschmolzenem Kalium in siedendem Cyclohexan das 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan und das 1,2-Di-tert-butyl-1,2-diisopropyldisilan in guten Ausbeuten.



Aus diesen Disilanen und dem literaturbekannten 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan⁴⁰⁾ konnten dann durch das zuvor bei den Dialkylsilanen diskutierte Verfahren der direkten Halogenierung der Si-H-Bindung mit elementaren Halogenen eine Reihe neuer 1,2-Dichlor- und 1,2-Diioddisilane erhalten und charakterisiert werden.

Im Falle des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilans wurde in Analogie zu der von Triplett und Curtis³⁹⁾ beschriebenen Bromierung des Tetra-tert-butylidisilans durch Umsetzung mit Brom in Tetrachlor-

methan bei -40°C das entsprechende 1,2-Dibromderivat dargestellt.

Die Analysendaten aller Tetraalkyldihalogendisilane befanden sich in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Eine Zusammenstellung der Produktausbeuten sowie der Siede- bzw. Schmelzpunkte der einzelnen Disilane ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tab. 2: Ausbeuten, Siedepunkte (Kp) und Schmelzpunkte (Fp) der Tetraalkyldisilane und der Tetraalkyldihalogendisilane

Disilane	Ausbeute [%]	Siedepunkte (Kp) bzw. Schmelzpunkte (Fp)
$\text{R}^1\text{R}^2\text{HSi-SiHR}^1\text{R}^2$	82	Kp = $124-126^{\circ}\text{C}/0,05\text{mbar}$
$\text{R}^1\text{R}^2\text{ClSi-SiClR}^1\text{R}^2$	89	Fp = $85-86^{\circ}\text{C}$
$\text{R}^1\text{R}^2\text{BrSi-SiBrR}^1\text{R}^2$	80	Fp = $123-124^{\circ}\text{C}$
$\text{R}^1\text{R}^2\text{ISi-SiIR}^1\text{R}^2$	72	Fp = $144-146^{\circ}\text{C}$
$\text{R}^1\text{R}^3\text{HSi-SiHR}^1\text{R}^3$	75	Kp = $66-67^{\circ}\text{C}/0,03\text{mbar}$
$\text{R}^1\text{R}^3\text{ClSi-SiClR}^1\text{R}^3$	88	Fp = $59-60^{\circ}\text{C}$
$\text{R}^2_2\text{ClSi-SiClR}^2_2$	88	Fp = $94-95^{\circ}\text{C}$
$\text{R}^2_2\text{ISi-SiIR}^2_2$	66	Fp = $195-198^{\circ}\text{C}$

$\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}^3 = \text{i-C}_3\text{H}_7$

Die Massenspektren der Verbindungen zeigten ausnahmslos das für diese Substanzklasse charakteristische Zerfallsschema. Neben den Molekülionen traten die um eine bzw. mehrere Alkylgruppen ärmeren Fragmentionen

auf, wobei im Falle der tert-butylsubstituierten Disilane ausgehend vom MolekÜlion zunächst eine Fragmentierung unter Abgabe der Butylgruppen im Vordergrund stand.

Auch in den Protonenresonanzspektren traten in bezug auf Signallage und Kopplungsmuster der Alkylprotonen keine Abweichungen vom erwarteten Verhalten der Disilane auf. Neben dem Multiplett der Cyclohexylprotonen und dem AB₆-Spinsystem der Isopropylprotonen ³²⁾ lagen die tert-Butylprotonen in Form eines Singulett vor. Die einzige Ausnahme bildete das 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldiioddisilan. Hier deuteten die beiden für die tert-Butylprotonen auftretenden Singulett bei $\delta = 1,29$ und $\delta = 1,31$ ppm auf das Vorliegen verschiedener Konformere hin.

Eine mit Naphthalin/Lithium bei -78°C durchgeführte Enthalogenierung des 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilans zeigte, daß die Wurtz-analoge Synthese nicht nur auf die Synthese von Disilanen beschränkt ist. So ergab die säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches zunächst eine Fraktion, in der massenspektroskopisch 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan, Octacyclohexylcyclotetrasilan und 1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexyltetrasilan nachgewiesen wurden. Als weitere Fraktion resultierte dann eine Verbindung (32 %), deren Analysendaten in Übereinstimmung mit den berechneten Werten für das 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-

octacyclohexyltetrasilane waren. Für das Vorliegen dieser Verbindung sprach weiterhin die im IR-Spektrum vorhandene Si-H-Bande bei 2070 cm^{-1} sowie die im ^1H -NMR-Spektrum im Verhältnis 1:88 bei $\delta = 4,0\text{ ppm}$ (Singulett) und bei $\delta = 1,0 - 2,5\text{ ppm}$ (Multiplett) auftretenden Signale, die dem am Silicium gebundenen Proton und den Cyclohexylprotonen zuzuordnen waren.

Weniger eindeutig waren die erhaltenen Massenspektren. So fehlte im EI-Spektrum bei $m/z = 812$ nicht nur das Molekülion, auch trat ein intensitätsreicher Massenpeak erst bei $m/z = 617$ in Form des um eine $(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HSi-}$ Einheit ärmeren Fragmentions auf. Das CI-Spektrum mit Isobutan als Reaktandgas zeigte nicht das erwartete Molekülion $M^+ + 1$, sondern bei $m/z = 811$ (40 %) und $m/z = 777$ (100 %) die jeweils um Wasserstoff und Chlor ärmeren Fragmentionen.

Aus dem 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexylcyclo-tetrasilan konnte dann durch Chlorierung mit elementarem Chlor bei -78°C das entsprechende 1,4-Dichlor-octacyclohexyltetrasilan erhalten und charakterisiert werden.

In Analogie zum Monochlortetrasilan trat auch bei dieser Verbindung in den Massenspektren kein Molekülion auf. Im EI-Spektrum lag erneut das erste stärkere Fragmention bei $m/z = 617$. Das CI-Spektrum hingegen zeigte wiederum bei $m/z = 845$ (3 %) und $m/z = 811$ (100 %) die um Wasserstoff bzw. Chlor ärmeren Fragmentionen.

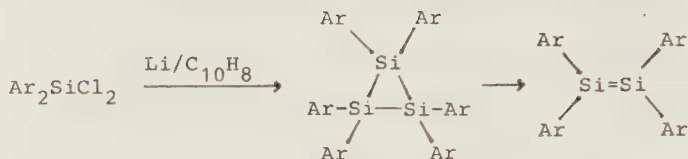
2300 Bildung von Peralkylcyclooligosilanen

Die ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cyclosilane haben in der Vergangenheit zu einem ständig wachsenden Interesse an dieser Verbindungsklasse geführt.

Obwohl höhergliedrige, methylsubstituierte Cyclosilane ¹²⁾ schon seit längerer Zeit bekannt waren, konnten, abgesehen von Ausnahmen ¹²⁾, kleinere Ringsysteme des Siliciums erst aufgrund der in den letzten Jahren erworbenen Kenntnisse über die Synthese und Stabilität überladener Mono- und Oligosilane ⁴¹⁾ realisiert werden. Im Vordergrund des Interesses standen Cyclotetra- und besonders Cyclotrisilane.

Eine dabei vielfach angewendete und erfolgreiche Synthesemethode bestand in der Enthalogenierung von organylsubstituierten 1,2-Dihalogendisilanen und Dihalogenmonosilanen mit Alkalimetallen ^{24, 42 - 45)} oder Naphthalin/Alkalimetallen.

Entsprechend gelang 1982 Masamune et al. ⁵⁾ durch Enthalogenierung von Bis(2,6-dimethylphenyl)dichlorosilan die Synthese des ersten stabilen Cyclotrisilans, dessen nachfolgende Photolyse zur Bildung des Disilens führte.

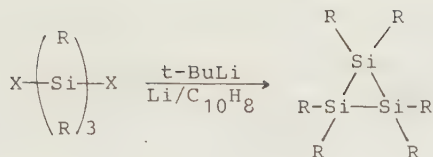


Ar = 2,6-dimethylphenyl

Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrisilan wies in bezug auf die Siliciumatome die Struktur eines gleichwinkligen Dreiecks auf, in dem sich eine Bindung mit 237 pm deutlich von den beiden anderen Si-Si-Bindungsabständen mit jeweils 242,4 pm unterschied. Ein Vergleich dieser Abstände mit normalen Einfachbindungs-längen von ca. 234 pm deutet auf die sterische Spannung innerhalb des Ringes hin.

1983 und 1984 wurde eine Reihe neuer Cyclotrisilane dargestellt. Neben dem Hexakis(2,6-diethylphenyl)cyclotrisilan ⁶⁾ und den isomeren Tri-tert-butyl-trimesitylcyclotrisilanen ¹⁸⁾ richtete sich das Augenmerk im wesentlichen auf die Synthese alkylsubstituierter Cyclosilane, um störende elektronische Einflüsse der an Silicium gebundenen Arylgruppen auszuschließen.

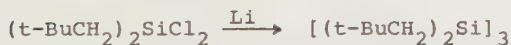
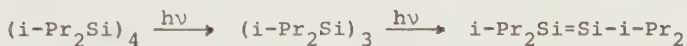
Ausgehend von isopropyl- und 1-ethylpropylsubstituierten 1,3-Dihalogen-trisilanen beschrieben Masamune et al. ¹³⁾ die Bildung der entsprechenden Ringverbindungen.



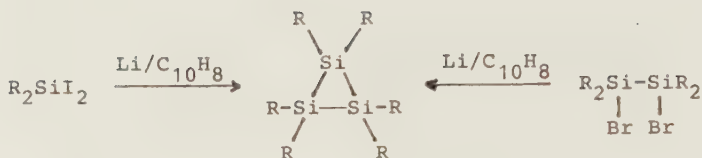
R = 1-ethylpropyl, isopropyl; X = Cl, Br

Nahezu gleichzeitig berichtete die Arbeitsgruppe um Watanabe und Nagai über die Photolyse von Octaisopropylcyclotetrasilan ¹⁹⁾, die auf die mögliche Bildung des Cyclotrisilans und des Disilens hindeutete, sowie über die Synthese des Hexaneopentylcyclotrisilans ¹⁴⁾.

Die beiden in der Elementarzelle vorliegenden, unabhängigen Moleküle des Hexaneopentylcyclotrisilans wiesen Si-Si-Bindungsabstände von 239,1 bzw. 240,7 pm auf ¹⁵⁾.



A. Schäfer ¹⁶⁾ aus unserem Arbeitskreis gelang die Darstellung des Hexa-tert-butylcyclotrisilans, das sowohl durch Enthalogenie von Di-tert-butyl-diiodsilan als auch durch Enthalogenie von 1,2-Dibrom-tetra-tert-butyl-disilan zugänglich war.



R = t-C₄H₉

Hexa-tert-butylcyclotrisilan weist mit $d = 251,1$ pm die längsten bisher in einem Cyclosilan gefundenen Si-Si-Bindungsabstände auf. Zwar besitzen Hexa-tert-butylidisilan ⁴⁶⁾ ($d = 269,7$ pm) bzw. Hexa-tert-butyl-1,3-diiodtrisilan ⁴⁷⁾ ($d = 258,1; 264,4$ pm) noch größere Si-Si-Bindungslängen, werden jedoch die Abstände in Cyclotrisilanen als die resultierenden Vektoren zwischen Atomen mit gebogenen Bindungen betrachtet, so ergibt die Analogrechnung mit einem Modellbaukasten ⁴⁸⁾ für die lineare Bindung einen Wert von 265 pm, der sich gut in die Reihe der oben angeführten Moleküle einfügt.

Analog vorgenommene Umsetzungen von Di-tert-butyl-dichlorsilan mit Lithium bzw. Naphthalin/Lithium führten zur Bildung acyclischer Verbindungen ^{10, 43)}.

Dieses letzte Beispiel verdeutlicht anschaulich, daß die Reaktivität von Mono- und Disilanen nicht nur durch die Art der Organylliganden, sondern auch durch die Art der Abgangsgruppen und durch die Reaktionsbedingungen geprägt sein kann. Weiterhin bestätigte die Bildung des Cyclotrisilans aus dem 1,2-Dibromdisilan

das schon in vorangegangenen Arbeiten erhaltene Ergebnis, daß im Falle der sterisch anspruchsvollen tert-Butylgruppen das Disilen nur eine begrenzte Lebensdauer hat ^{9, 10, 27)}.

Unter Berücksichtigung der diskutierten Aspekte war nun zu prüfen, inwieweit der schrittweise Ersatz der tert-Butylgruppen durch sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten, wie z.B. die Cyclohexyl- oder die Isopropylgruppe, die Stabilität eines Disilens sowie die Ringgröße und die Eigenschaften der erwarteten Cyclosilane beeinflußt.

Dazu wurden die vorher dargestellten Dialkyldihalogenasilane, 1,2-Dihalogenetraalkyldisilane und das 1,4-Dichloroctacyclohexyltetrasilan in bezug auf eine Enthalogenisierung mit Alkalimetallen bei Raumtemperatur sowie mit Naphthalin/Alkalimetallen bei -78°C untersucht.

2310 Reduktive Enthalogenisierung dihalogensubstituierter Silane mit Alkalimetallen

2311 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium

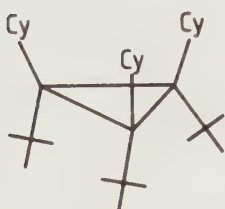
In der Einleitung zu dieser Arbeit war dargelegt worden, daß Tetra-tert-butylidisilen nur eine mittlere Lebensdauer von wenigen Stunden besitzt ^{9, 10)}. Als Grund hierfür war eine starke Verdrillung der Si=Si-

Bindung durch die kugelförmigen tert-Butylliganden und somit eine erhöhte Reaktivität dieser Bindung angenommen worden. Beim Ersatz je einer tert-Butylgruppe pro Siliciumatom durch die weniger sperrige und zudem konformativ bewegliche Cyclohexylgruppe sollte die Torsion der Doppelbindung vermindert und ein gebildetes Disilen stabilisiert werden.

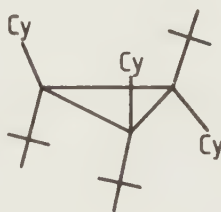
Zur projektierten Bildung dieses Disilens wurde 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF) enthalogeniert. In der Tat löste sich das Lithium innerhalb von 18 Stunden unter gleichzeitiger Verfärbung der Reaktionslösung von gelb über rot nach orange auf, gleichzeitig deutete eine Erwärmung der Reaktionslösung auf eine schwach exotherme Reaktion hin.

Die nachfolgende Aufarbeitung erbrachte jedoch eine Überraschung. Aus Petrolether 40-60°C kristallisierte ein farbloses Feststoffgemisch, dessen Analysendaten sowie die erhaltenen Massenspektren nur für das Vorliegen des Cyclotetra- und Cyclotrisilans sprachen. Eine Separierung des Gemisches in die reinen Ringverbindungen gelang durch fraktionierende Kristallisation aus Toluol, wobei das Cyclotrisilan zusätzlich einer Sublimation bei 160°C/0,1 mbar unterworfen wurde. Eine osmometrische Molmassenbestimmung des Sublimationsproduktes in Cyclohexan bestätigte mit dem erhaltenen Wert von 512 g mol^{-1} (berechnet 505 g mol^{-1}) das Vorliegen des Dreirings.

Erste Aussagen über die Struktur der Ringverbindungen gestatteten die Protonenresonanzspektren. So erschienen die tert-Butylprotonen sowohl des Cyclotrisilans bei $\delta = 1,31$ ppm (9 H) und $\delta = 1,36$ ppm (18 H) als auch die des Cyclotetrasilans bei $\delta = 1,42$ ppm (27 H) und $\delta = 1,52$ ppm (9 H) als jeweils zwei scharfe Singulett. Ein Vergleich dieser Daten mit den möglichen geometrischen Isomeren sowie mit der Anzahl der theoretisch erwarteten Resonanzen für die tert-Butylprotonen sprach im Falle des Cyclotrisilans für die cis-trans-Form 1b.



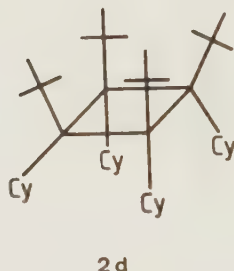
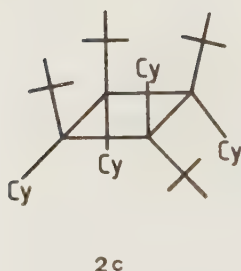
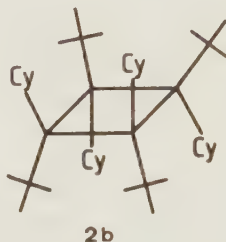
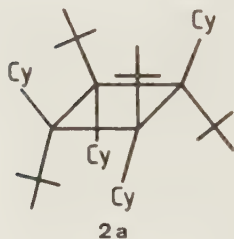
1a



1b

Als schwieriger erwies sich die Zuordnung der beiden tert-Butylprotonensignale zu den vier möglichen geometrischen Isomeren des Cyclotetrasilans. Da in Analogie zum 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetramethylcyclotetrasilan⁴³⁾ das Vorliegen des all-cis-Isomeren 2d wohl auszuschließen war, konnten die beiden im Verhältnis von 1:3 auftretenden Signale einem Gemisch aus entsprechenden Anteilen der Isomeren 2a und 2b zugeschrieben werden. Allerdings war auch die

Möglichkeit nicht auszuschließen, daß das Integrationsverhältnis durch ein zufälliges Zusammenfallen zweier Signale des Isomeren 2c verursacht wurde.

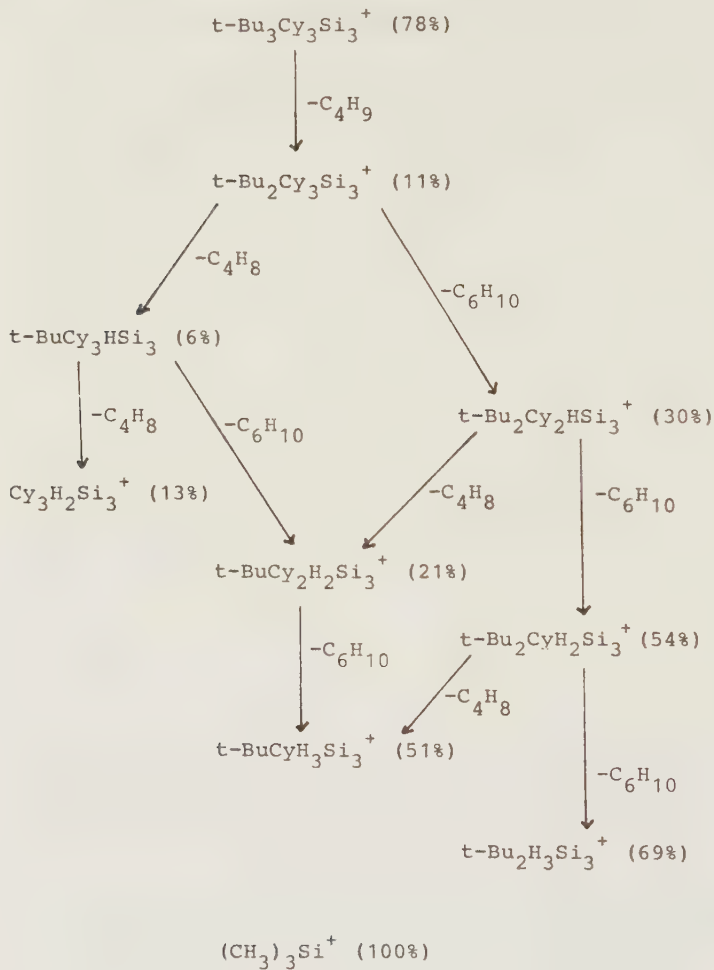


Tatsächlich zeigte die später angeführte Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen von reinem 2c im festen Zustand an.

Die Massenspektren der reinen Ringverbindungen zeigten in bezug auf das Molekülion ein etwas unterschiedliches Verhalten. Während das Cyclotrisilan im EI-Spektrum bei $m/z = 504$ und im CI-Spektrum (Isobutan) bei $m/z = 505$ (MH^+) die erwarteten Molekülionen aufwies, trat in den Spektren des Cyclotetrasilans bei

$m/z = 615$ nur das um eine tert-Butylgruppe ärmere Fragmentation auf. Den weiteren Fragmentierungsverlauf verdeutlichen die nachfolgend skizzierten Zerfallsschemata. Dabei bleiben die Ringsysteme unter den Bedingungen der Massenspektrometrie in den ersten Fragmentierungsschritten erhalten.

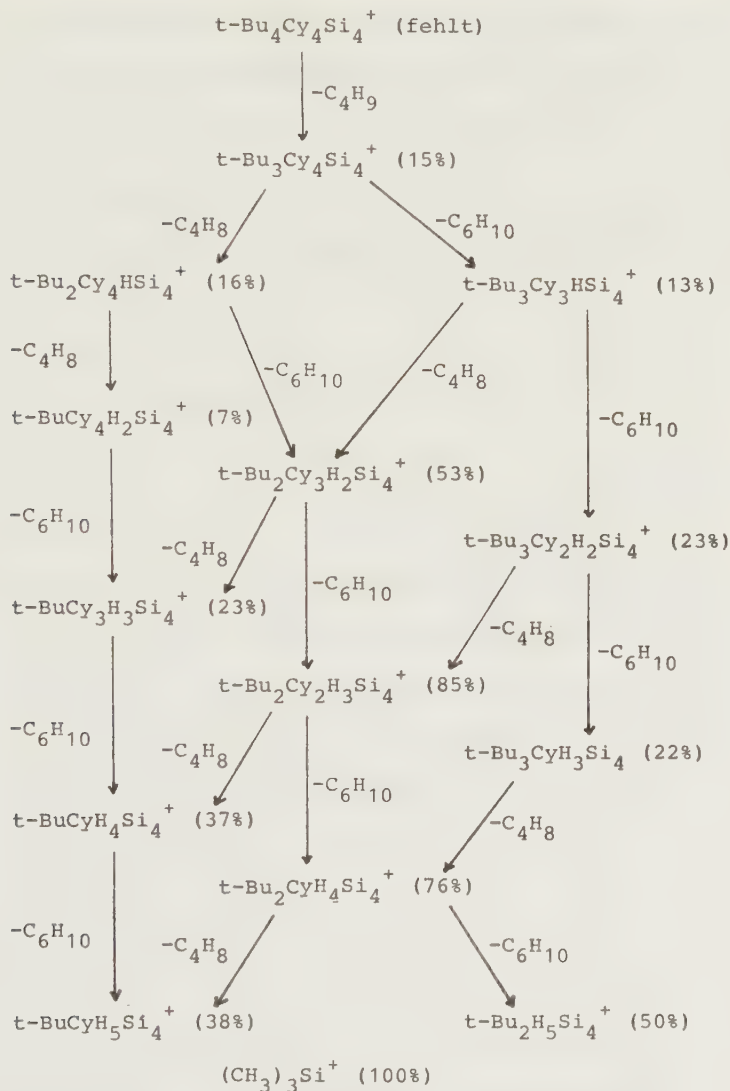
Fragmentierungsschema des 1,2,3-Tri-tert-butyl-
1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilans (EI-Spektrum)



t-Bu = t-C₄H₉

Cy = c-C₆H₁₁

Fragmentierungsschema des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-
1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans (EI-Spektrum)



t-Bu = t-C₄H₉

Cy = c-C₆H₁₁

2312 Umsetzung von tert-Butyldichlorcyclohexylsilan
 mit Lithium

Da die vorangegangene Umsetzung des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilans mit Lithium zur gleichzeitigen Bildung des Cyclotri- und des Cyclotetrasilans geführt hatte, stellte sich nun die Frage, inwieweit die Enthalogenieierung von tert-Butyldichlorcyclohexylsilan das Reaktionsgleichgewicht in Richtung auf das Cyclotrisilan verschieben würde.

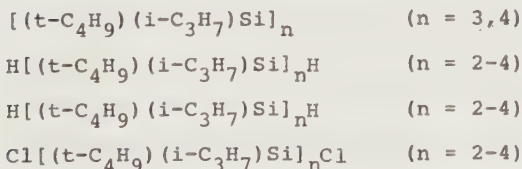
Diese Erwartung schien gerechtfertigt, da die Enthalogenieierung von Disilanen möglicherweise über die Disilene und deren Cyclodimerisation zu den Cyclotetrasilanen verläuft, die sich nachfolgend zu den Cyclotrisilanen äquilibrieren können. Deshalb sollte ausgehend von einem Dihalogenmonosilan von vornherein das thermodynamisch begünstigte Cyclosilan resultieren.

Die analog durchgeführte Reaktion ergab jedoch nach Austausch des Tetrahydrofurans gegen Petrolether 40-60°C und Entfernen des ausgefallenen Lithiumchlorids einen Rückstand, dessen massenspektroskopische Untersuchung neben dem Cyclotri- und Cyclotetrasilan auf eine Vielzahl acyclischer Silane hindeutete. Zwar resultierte nach der Umkristallisation und Sublimation des Rückstandes das Cyclotrisilan in einer Ausbeute von nur 9 %, die weitere Auftrennung des Gemisches erwies sich jedoch als aussichtslos.

tert-Butyldichlorcyclohexylsilan schloß sich damit in seinem Reaktionsverhalten gegenüber Lithium an Di-tert-butyldichlorsilan an, bei dem ebenfalls Produktgemische aus teilweise nicht weiter auftrennbaren acyclischen Polysilanen erhalten wurden ^{10, 43}).

2313 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium

Als ungeeigneter Weg für die Darstellung des Disilens oder der entsprechenden Cyclosilane erwies sich die Reaktion von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium. So ließen schon die im IR-Spektrum zwischen 2000 und 2200 cm⁻¹ auftretenden Si-H-Schwingungen des erhaltenen Produktgemisches die Mitbildung offenkettiger Silane vermuten. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Massenspektren, die aufgrund der vorhandenen Molekül- und Fragmentionen sowie der auftretenden Isotopenmuster für das Vorliegen der folgenden Verbindungen sprachen:



Eine weitere Separierung dieses komplexen Substanzgemisches gelang weder durch chromatographische Trennversuche noch durch Kristallisation und nachfolgende Sublimation.

2314 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan
 mit Lithium

Einen etwas anderen Verlauf als die zuvor beschriebenen Umsetzungen nahm die Reaktion von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit Lithium.

Selbst nach mehrtägigem Rühren des Disilans mit Lithium erfolgte keine vollständige Auflösung des Metalls, auch war nur eine schwache Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Die spektroskopische Untersuchung des erhaltenen festen Rückstandes zeigte, daß dieser zu einem großen Anteil aus dem 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan bestand. Als weitere Produkte konnten in den Massenspektren neben 1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexyltetrasilan und 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexyltetrasilan auch Octacyclohexylcyclotetrasilan sowie cyclische Verbindungen der Zusammensetzung $C_{48}H_{88}Si_4O_n$ ($n = 1,2$) nachgewiesen werden. Versuche zur Isolierung des reinen Cyclotetrasilans blieben jedoch erfolglos.

Eine Interpretation des Produktspektrums deutet auf die intermediäre Bildung hochreaktiver radikalischer Zwischenstufen hin, die dann durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion, durch Dimerisierung oder auch durch eine Kombination dieser Möglichkeiten bevorzugt zum Disilan oder den Tetrasilanen abreagieren können.

2315 Umsetzung von 1,4-Dichloroctacyclohexyltetra-
silan mit Kalium

Cyclosilane können nicht nur durch Enthalogenie-
ringierung halogensubstituierter Mono- und Disilane, sondern
auch durch reduktive Cyclisierung langkettiger α, ω -
Dihalogenpolysilane erhalten werden. Durch Anwendung
dieses Reaktionsprinzips gelang etwa 1983 Masamune et
al.¹³⁾ die Synthese von Hexakis(1-ethylpropyl)cyclo-
trisilan und Hexaisopropylcyclotrisilan aus den ent-
sprechenden 1,3-Dihalogen-trisilanen. In diesem Zusam-
menhang verwiesen die Autoren auf die spezifische Ab-
hängigkeit der Reduktion vom gewählten Reduktions-
und Lösungsmittel.

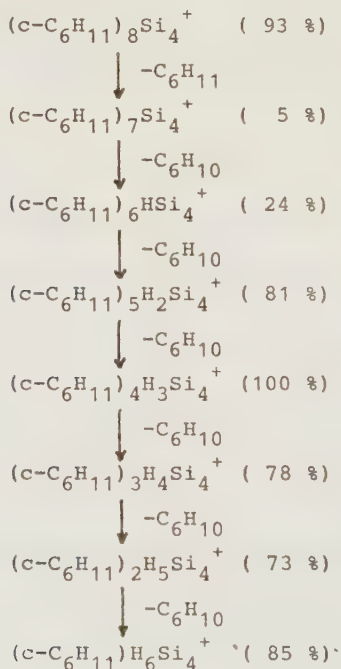
Da sich bei der Enthalogenie-
ringierung des 1,2-Dichlortetra-
cyclohexyldisilans bereits erste Anhaltspunkte für die
Bildung des Vierrings ergeben hatten, sollte dieser
vielleicht durch Cyclisierung des 1,4-Dichlorocta-
cyclohexyltetrasilans besser zugänglich sein.

Mehrstündiges Erhitzen des Dichlortetrasilans mit ge-
schmolzenem Kalium in siedendem Toluol bestätigte
schon im ersten Versuch die richtige Wahl der Reak-
tionsbedingungen. So kristallisierte nach Entfernen
des ausgefallenen Kaliumchlorids und Einengen der Lö-
sung eine farblose Festsubstanz, deren Analysendaten
in sehr guter Übereinstimmung mit dem erhofften Octa-
cyclohexylcyclotetrasilan waren. Eine Ausbeute von

89 % sprach für die hohe Selektivität in bezug auf die Ringbildung.



Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte das erwartete Multiplett für die Cyclohexyl-Protonen zwischen $\delta = 0,8$ und $2,2$ ppm. Im Massenspektrum trat neben dem Molekölion bei $m/z = 776$ das nachfolgende Zerfallsschema auf, das durch eine sukzessive Abspaltung der Cyclohexylgruppen charakterisiert war.



2320 Reduktive Enthalogenie-
rierung dihalogensubstitu-
ierter Silane mit Naphthalin/Alkalimetallen

Die vorangegangenen Versuche bestätigten eindringlich die Hypothese, daß die Reaktivität der Mono- und Disilane nicht nur von der Art der Alkyl-
liganden, sondern auch vom gebundenen Halogen und den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig ist. So ist zwar grundsätzlich eine direkte Enthalogenie-
rierung durch Alkalimetalle möglich, in einigen Fällen resultieren jedoch anstelle eines Disilens oder der Cyclosilane nur Folgeprodukte in Form acyclischer Silane.

Wesentlich reaktivere und auch bei tiefen Temperaturen wirksame Enthalogenie-
rierungsreagenzien sind alkalimetallorganische Verbindungen ^{2, 5, 49}). Speziell das System Naphthalin/Alkalimetall hatte sich bereits bei der Darstellung einiger Cyclotrisilane aus den Diha-
logenmonosilanen bewährt ^{5, 6, 16, 18}), während mit Alkalimetallen nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden. Daher wurde dieses Enthalogenie-
rierungsreagenz in bezug auf die Anwendbarkeit bei einigen ausgewählten tert-butyl-cyclohexyl- und tert-butyl-isopropyl-
substituierten Halogensilanen überprüft.

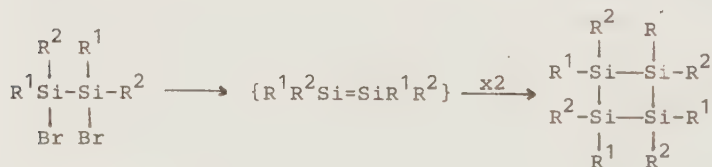
2321 Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-
1,2-dicyclohexyldisilan mit Naphthalin/Natrium

Die Bildung des Hexa-tert-butylcyclotrisilans ¹⁶⁾ aus dem 1,2-Dibromdisilan hatte bewiesen, daß die Synthese

von Cyclotrisilanen nicht nur auf Dihalogenmonosilane als Ausgangssubstanzen beschränkt ist.

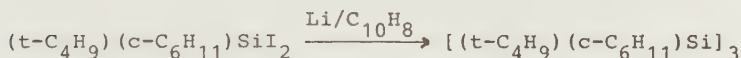
Zur Überprüfung dieser Tatsache wurde das 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan mit Naphthalin/Natrium bei -78°C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde danach langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und zur Entfernung des Naphthalins über eine Säule aufgetrennt. Die nachfolgende Kristallisation ergab jedoch nicht das Cyclotrisilan, sondern in einer Ausbeute von 41 % ein Produkt, dessen Schmelzpunkt und spektroskopische Daten eindeutig für das Vorliegen des Cyclotetrasilans sprachen.

Eine Interpretation dieses Versuchsergebnisses spricht für die intermediäre Bildung des Disilens, das unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zum Disilan oder anderen acyclischen Silanen, sondern bevorzugt zum stabilen Cyclotetrasilan weiterreagiert.



2322 Umsetzung von tert-Butylcyclohexyldiiodsilan
mit Naphthalin/Lithium

tert-Butylcyclohexyldiiodsilan wurde in Analogie zum 1,2-Dibromdisilan mit Naphthalin/Lithium umgesetzt. Nach Austausch des Tetrahydrofurans gegen Petrolether 40-60°C und Abtrennen des ausgefallenen Lithiumiodids konnte durch Flash-Chromatographie über eine Kieselsäule mit der Lösungsmittelfront ein Produktgemisch erhalten werden, das im wesentlichen aus dem 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan bestand.

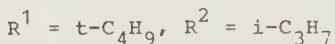
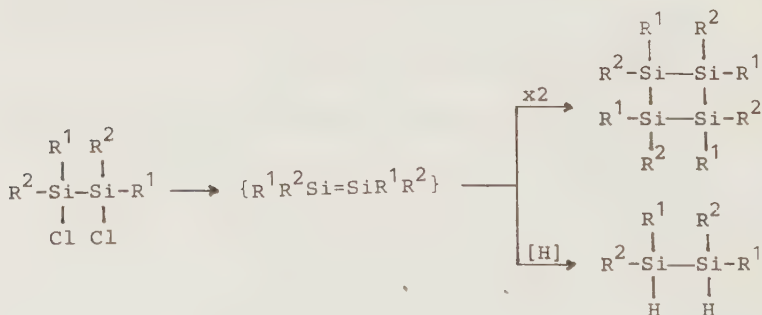


Die im Massenspektrum auftretenden Molekülionen bei $m/z = 520$, $m/z = 532$ und $m/z = 548$ sowie die jeweils um eine tert-Butylgruppe ärmeren Fragmentionen sprachen für eine Verunreinigung des Dreirings durch die entsprechenden cyclischen Oxidationsprodukte der Zusammensetzung $C_{30}H_{60}Si_3O_n$ ($n = 1-3$).

Durch vorsichtige fraktionierende Sublimation gelang jedoch eine Isolierung des reinen Cyclotrisilans in einer Ausbeute von 18 %.

2323 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-
1,2-diisopropyldisilan mit Naphthalin/Lithium

Die Enthalogenieierung des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilans verdeutlichte erneut die Abhängigkeit der Reaktion von den gewählten Bedingungen. Während die Umsetzung der Verbindung mit Lithium bei Raumtemperatur zu einem unauftrennbaren Produktgemisch vor allem acyclischer Polysilane geführt hatte, resultierte nach Enthalogenieierung mit Naphthalin/Lithium bei -78°C und nachfolgender Aufarbeitung neben geringen Mengen an Disilan als Hauptprodukt das 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan (52 %). Dieser Reaktionsverlauf spricht wiederum für die Stabilisierung des Disilens bei tiefen Temperaturen, das dann entweder durch Dimerisierung zum Vierring oder durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion z.B. vom Lösungsmittel zum entsprechenden Disilan weiterreagieren kann:



Der Schmelzpunkt des Cyclotetrasilans wies mit 278-285°C den für diese Substanzklasse charakteristischen breiten Schmelzbereich auf, der bei einigen Cyclosilanen begleitet von Phasenumwandlungen sogar mehr als 100°C betragen kann ⁴³⁾.

Eine Vielzahl von Signalen sowohl für die tert-Butyl- als auch für die Isopropylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum sprach für das Vorliegen von verschiedenen geometrischen Isomeren. Diese Vermutung wurde durch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt, genauere Konfigurationszuordnungen waren jedoch nicht möglich.

Das Massenspektrum des Cyclotetrasilans zeigte in bezug auf die Fragmentierung keine markanten Abweichungen von den zuvor diskutierten Ringverbindungen. So war bei m/z = 512 das Molekülion vorhanden, die weitere Fragmentierung verlief unter schrittweiser Abspaltung der Alkylgruppen. Das Vierringgerüst blieb wiederum unter den Bedingungen der Massenspektrometrie erhalten.

2324 Umsetzung von tert-Butyldiiodisopropylsilan
 mit Naphthalin/Lithium

Die reduktive Halogeneliminierung aus 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-dicyclohexyldisilan hatte zur etwa gleichen Menge an dem entsprechend substituierten Cyclotrisilan und Cyclotetrasilan geführt. Ausgehend

vom Monosilan, in diesem Falle dem tert-Butylcyclohexyldiiodsilan, resultierte dagegen als cyclisches Produkt ausschließlich das Cyclotrisilan.

Die Enthalogenieierung des sterisch weniger anspruchsvoll substituierten tert-Butylisopropylidisilans hatte lediglich das Cyclotetrasilan, jedoch kein Cyclotrisilan ergeben. Es war daher keineswegs sicher, daß in Analogie zum tert-Butylcyclohexyldiiodsilan bei der Enthalogenieierung des tert-Butyldiiodisopropylsilans ausschließlich das Cyclotrisilan isoliert werden sollte.

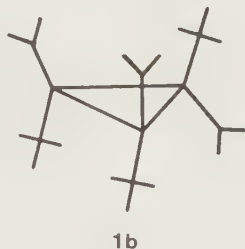
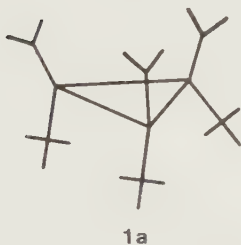
Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde tert-Butyldiiodisopropylsilan in analoger Weise zu der entsprechenden cyclohexylsubstituierten Verbindung bei -78°C mit Naphthalin/Lithium umgesetzt.

Die Auftrennung der Reaktionsprodukte erfolgte danach durch Flash-Chromatographie über eine Kieselgelsäule. Mit der Lösungsmittelfront konnte eine Fraktion erhalten werden, aus der zunächst das Cyclotetrasilan (5 % bezogen auf das Diiodmonosilan) kristallisierte.

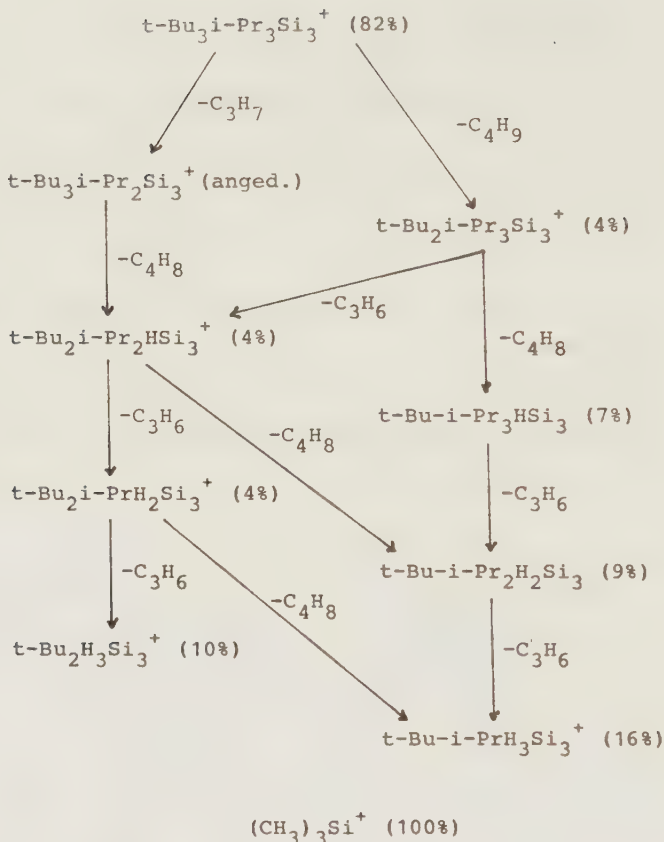
Der nach Entfernen des Lösungsmittels resultierende feste Rückstand wurde dann einer fraktionierenden Sublimation unterworfen. Bei $120^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mbar}$ sublimierte eine farblose Festsubstanz ($F_p = 215-225^{\circ}\text{C}$), die als 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-triisopropylcyclotrisilan (7 %), verunreinigt mit geringen Mengen der cyclischen

Oxidationsprodukte $C_{21}H_{48}Si_3O_{1-3}$, identifiziert wurde. Diese Verunreinigungen, die die hohe Reaktivität des Cyclotrisilans gegenüber Sauerstoff unterstreichen, waren auch für die Abweichung der gefundenen Analysendaten (C 63,77 %, H 11,98 %) von den berechneten Werten (C 65,53 %, H 12,57 %) verantwortlich.

Die im Protonenresonanzspektrum auftretenden Singuletts bei $\delta = 1,27$ ppm (9 H) und $\delta = 1,53$ ppm (27 H) sprachen wie schon im Falle des tert-butylcyclohexylsubstituierten Cyclotrisilans für eine Bevorzugung der cis-trans-Form 1b.



Auch die Massenspektren bestätigten das Vorliegen des Cyclotrisilans. So wurde im CI-Spektrum mit Ammoniak als Reaktandgas bei $m/z = 402$ nur das erwartete Molekülion (MNH_4^+) mit einer relativen Intensität von 100 % gefunden. Im EI-Spektrum trat neben dem Molekülion bei $m/z = 384$ das nachfolgend skizzierte Fragmentierungsschema auf.



t-Bu = t-C₄H₉

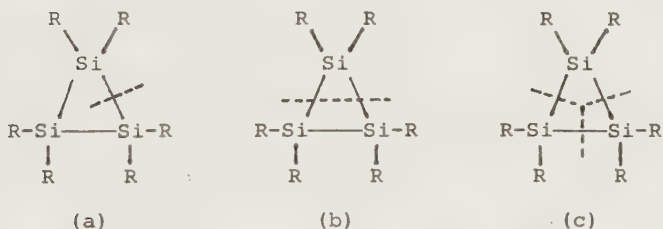
i-Pr = i-C₃H₇

Obgleich dieser Enthalo-genierungsversuch vergleichs-
weise geringe Ausbeuten an cyclischen Produkten er-
gab, bestätigte er doch die eingangs geäußerte Ver-
mutung, daß der geringere sterische Anspruch der Iso-
propyl- gegenüber der Cyclohexylgruppe sowohl zur
Bildung des Cyclotrisilans als auch des Cyclotetra-
silans Anlaß gab.

2330 Chemische und physikalische Eigenschaften der Cyclosilane

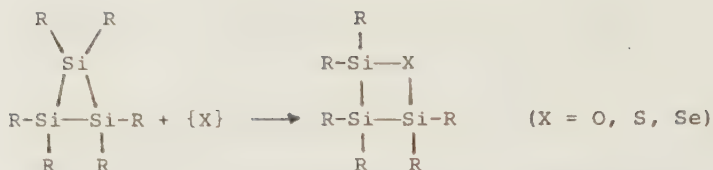
Aufgrund ihrer ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind Cyclosilane ^{24, 25, 43, 44)} und im besonderen Cyclotrisilane ¹⁷⁾ in den letzten Jahren intensiv untersucht worden.

Dabei konnte gezeigt werden, daß das chemische Verhalten der Cyclotrisilane in bezug auf das Ringgerüst durch drei Reaktionsmöglichkeiten charakterisiert werden kann:

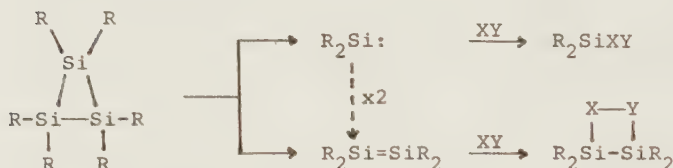


Möglichkeit (a) beschreibt die Spaltung nur einer Si-Si-Bindung. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die thermische Umsetzung der Dreiringe mit Halogenen oder Chalkogenen, die zu 1,3-Dihalogen-trisilanen ²³⁾ oder zu Ringinsertionsprodukten ^{13, 22)} führt.





Möglichkeit (b) besteht in der Spaltung von zwei Bindungen unter gleichzeitiger Bildung des Silandiyls und des Disilens.



Während nach diesem Prinzip stabile Disilene ^{5,6)} durch photochemische Ringverengung direkt zugänglich sind, können die reaktiven Silandiyl-Zwischenstufen oder thermisch labile Disilene in Form von Insertions- oder Additionsprodukten abgefangen werden.

Zu nennen wären in diesem Zusammenhang photochemisch induzierte oder Palladiumsalz-katalysierte Reaktionen der Cyclotrisilane in Gegenwart von Phenylacetylen ²⁰⁾, Diazomethan ⁵⁰⁾, Ketonen ²⁰⁾ und Nitrilen ²¹⁾, die zu einer Reihe neuartiger Ringverbindungen führen.

Für Möglichkeit (c) schließlich, die simultane Spaltung aller drei Si-Si-Bindungen unter Bildung einer entsprechenden Anzahl von Silandiylmolekülen, fand sich bisher kein Beispiel in der Literatur.

Weiterhin erinnern Cyclosilane in ihren Eigenschaften an das Verhalten aromatischer Verbindungen ¹²⁾. So können einige Ringe ebenfalls durch Einwirkung von Alkalimetallen oder auf elektrochemischem Weg in die entsprechenden Radikalkationen bzw. Radikalanionen übergeführt werden, die dann ESR-spektroskopisch ^{44, 51)} oder elektrochemisch nachweisbar sind.

Die erhaltenen ESR-Spektren sprechen dabei in der Regel für eine gleichmäßige Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte Ringsystem ⁴⁴⁾. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ^{52, 53)} zeigten zudem, daß Cyclosilane einer irreversiblen Oxidation unterliegen, wobei im Gegensatz zu linearen Polysilanen ⁵⁴⁾ eine Verringerung der anodischen Oxidationspotentiale mit abnehmender Anzahl der Siliciumatome zu beobachten ist.

Als ungewöhnlich erweisen sich auch die elektronischen Eigenschaften der Cyclosilane. Bedingt durch das delokalisierte σ -Bindungsgerüst des Siliciumrings treten UV-Absorptionsbanden in der Nähe des sichtbaren Bereiches auf, die auf $\sigma(\text{Si-Si})-\sigma^*$ oder $\sigma(\text{Si-Si})-\pi^*(d)$ Anregungen zurückzuführen sind ^{12, 55)}. Während die Lage der Absorptionsmaxima offenkettiger Silane mit zunehmender Kettenlänge eine bathochrome Verschiebung aufweist, zeigen die Cyclosilane den gegenläufigen Trend in Form einer Rotverschiebung mit abnehmender Ringgröße. Dieser bathochrome Effekt erstreckt sich

von angenähert 240 nm in Cyclohepta- und Cyclohexasilanen ^{43, 55)} bis 390 nm im Hexa-tert-butylcyclotrisilan ¹⁶⁾.

Erst kürzlich deuteten Watanabe und Nagai ^{26, 43)} an, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Ringgröße und dem sterischen Anspruch der am Siliciumatom gebundenen Substituenten zu bestehen scheint. Unter Verwendung der sterischen Substituentenparameter $Es(Si)$ ⁵⁶⁾ konnte gezeigt werden, daß im Falle von Methylsubstituenten ($\Sigma Es(Si) = 0,00$) der Sechsering bevorzugt wird, während der Vierring bei zwei Isopropylgruppen ($\Sigma Es(Si) = -1,12$) je Siliciumatom dominiert. Ein weiterer Anstieg des sterischen Anspruchs der Substituenten sollte dann zur bevorzugten Bildung des Dreirings führen.

Mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Cyclotetra- und Cyclotrisilanen stand nun eine systematische Reihe alkylsubstituierter Cyclosilane zur Verfügung, die in idealer Weise eine Überprüfung dieser Korrelation gestattete. Tabelle 3 zeigt sehr anschaulich, daß der sukzessive Ersatz der tert-Butylgruppe im Hexa-tert-butylcyclotrisilan ($\Sigma Es(Si) = -2,92$) durch die sterisch weniger anspruchsvolle Cyclohexyl- und Isopropylgruppe einen direkten Einfluß auf die Größe der gebildeten Ringe hat.

Tab. 3: Sterische Substituentenparameter $\Sigma E_S(\text{Si})$ ⁵⁶⁾ und Elektronenanregungsspektren einiger Cyclooligosilane

<u>Cyclooligosilan ($R^1R^2\text{Si}$)_n</u>		$\Sigma E_S(\text{Si})$	$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$	Lit.
R^1	R^2	n		
Me	Me	7	249(3600); 239(4600); 192(62000)	(12)
Me	Me	6	258sh(1100); 232(5900); 197(43800)	(12)
i-Bu	i-Bu	5	260sh(2300)	(43)
i-Pr	i-Pr	4	290sh(100)	(24)
Me	t-Bu ^a	4	300(290); 255sh(3200); 245(3400)	(43)
i-Pr	t-Bu	4	305(465); 264(2280); 221(18600)	diese Arbeit
c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	4	277sh(400); 235(2000)	diese Arbeit
c-C ₆ H ₁₁	t-Bu ^b	4	305(490); 265(2250); 215(11200)	diese Arbeit
i-Pr	t-Bu	3	322(420); 301(460); 196(29000)	diese Arbeit
c-C ₆ H ₁₁	t-Bu ^c	3	322(540); 301(600); 210(27400)	diese Arbeit
t-Bu	t-Bu	3	387(580); 360sh(520); 239(20800); 202(45000)	(16), diese Arbeit

a all-trans-Form b cis-cis-trans-Form c cis-trans-Form

Etwas ungewöhnlich ist in diesem Zusammenhang die Bildung des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetra-isopropylcyclotetrasilans und des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans, da die sterischen Substituentenparameter in beiden Fällen und besonders bei den tert-butyl-cyclohexyl-substituierten Cyclosilanen für die Bevorzugung des kleineren Ringes sprechen.

Die angegebenen Elektronenanregungsspektren (Tabelle 3) bestätigen die Rotverschiebung der Absorptionsmaxima mit zunehmender Ringspannung.

In Tabelle 4 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel des 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilans, des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans und des Octacyclohexylcyclotetrasilans im Vergleich zu den entsprechenden Daten einiger anderer Cyclotri- und Cyclo-tetrasilane aufgelistet.

Auch hier zeigt sich der direkte Zusammenhang zwischen sterischem Substituenteneinfluß und den Si-Si-Bindungsabständen und Bindungswinkeln innerhalb der Cyclosilane und somit der bevorzugten Ringgröße.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan nimmt aufgrund seiner langen Si-Si-Abstände wiederum die bereits diskutierte Sonderstellung ein.

Tab. 4: Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in einigen Cyclotri- und Cyclotetrasilanen

Verbindung	Bindungsabstände		Bindungswinkel			Lit.
	Si-Si	Si-C	Si-Si-Si	Si-Si-C	C-Si-C	
$[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Si}]_3$	237,5	190 bis	58,7			(5)
	242,5	193	60,6			
$[(t\text{-BuCH}_2)_2\text{Si}]_3$	236,7 bis	189 bis	60 ^a	114,5 bis	118,5	(15)
	241,4	193		119,1		
$[t\text{-Bu}(\text{Mes})\text{Si}]_3$ ^b	243	196,9 ^a (C _{Bu})	60	130,6 ^a (C _{Bu})		(57)
		192,5 ^a (C _{Mes})		117,8 ^a (C _{Mes})		
$[t\text{-Bu}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}]_3$ ^c	242	192,6 (C _{Bu})	60	122,7 ^a (C _{Bu})	113,5	diese Arbeit
		191 ^a (C _{C₆H₁₁})		114,3 (C _{C₆H₁₁})		
$(t\text{-Bu}_2\text{Si})_3$	251,1	197,0	60	121,5	105,7	(16)
$[\text{Me}(t\text{-Bu})\text{Si}]_4$ ^d	237,7	189,3 (C _{Me})	87	111 (C _{Me})	107,4	(58)
		191,8 (C _{Bu})		119,6 (C _{Bu})		
$[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}]_4$	239,1	192,1 ^a	88,4		111,6 ^a	diese Arbeit
$[(t\text{-BuCH}_2)_2\text{Si}]_4$	240,9 ^a	191	86,5			(59)
$[t\text{-Bu}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}]_4$ ^e	244,5 ^a	195,9 ^a (C _{Bu})	87,5 ^a	118,7 ^a (C _{Bu})	109,2 ^a	diese Arbeit
		194,5 ^a (C _{C₆H₁₁})		110,5 ^a (C _{C₆H₁₁})		

^aMittelwert; ^bcis-cis-Isomer; ^ccis-trans-Isomer; ^dall-trans-Isomer; ^ecis-cis-trans-Isomer

2400 Reduktive Enthalogenieierung der Tetraalkyldiha-
logendisilane in Gegenwart von Abfangreagenzien

Die zuvor beschriebenen Enthalogenieierungen der Diha-
logenmono- und Dihalogenendisilane hatten in der Regel
zur Bildung entsprechender Cyclotri- und Cyclotetra-
silane geführt. Zwar sprachen die Umsetzungen einiger
1,2-Dihalogenendisilane mit Naphthalin/Alkalimetallen
bei -78°C und die daraus resultierenden Cyclotetrasilane
für das intermediäre Auftreten eines Disilens,
jedoch gelang in keinem der beschriebenen Fälle die
Isolierung einer stabilen Verbindung mit einer Si-Si-
Doppelbindung.

Ein direkter Beweis für das Vorliegen der Disilene
bei der Enthalogenieierung sollte jedoch unter Verwen-
dung geeigneter Abfangreagenzien möglich sein.

2410 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-
diioddisilan mit Naphthalin/Natrium und 1.3-
Diphenylisobenzofuran

Vorausgegangene eigene Versuche ^{9, 27)} und Arbeiten
von Masamune et al. ¹⁰⁾ hatten gezeigt, daß Tetra-
tert-butyldisilen nur begrenzt beständig ist und
durch intermolekulare Abstraktionsreaktionen in das
korrespondierende Disilan übergeht.

In Fortführung dieser Arbeiten wurde nun 1,1,2,2-
Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan mit Naphthalin/

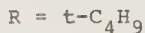
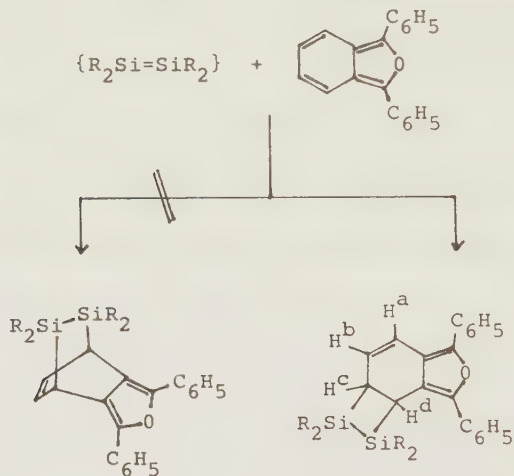
Natrium bei -78°C enthalogeniert und dann mit einer wirkungsvollen Diels-Alder-Komponente, dem 1,3-Diphenylisobenzofuran umgesetzt. Im Vordergrund stand die Überlegung, ob durch Verwendung dieses Abfangreagenzes vielleicht ein $[4+2]$ -Cycloaddukt und damit eine geeignete Verbindung für die Retrodienspaltung zum Disilen zugänglich sein sollte.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch präparative Säulenchromatographie ergab neben unumgesetzter Ausgangsverbindung und 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-disilan zunächst eine Fraktion, aus der Hexa-tert-butylcyclotrisilan (3 %) kristallisierte. Die Identifizierung dieses Dreirings erfolgte anhand einer authentischen Probe ¹⁶⁾. Aus einer weiteren Fraktion resultierte dann eine farblose Festsubstanz (9 %), deren Analysendaten und das Massenspektrum eindeutig für das Vorliegen eines 1:1 Adduktes aus Tetra-tert-butylidisilen und 1,3-Diphenylisobenzofuran sprachen.

Im Massenspektrum traten neben dem Molekülion bei $m/z = 554$ (3 %) auch die dem Disilen und dem 1,3-Diphenylisobenzofuran entsprechenden Fragmentationen bei $m/z = 284$ (47 %) und $m/z = 270$ (14 %) auf.

Das IR-Spektrum bestätigte durch eine Bande bei 1630 cm^{-1} das Vorliegen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Eine Differenzierung zwischen den im nachfolgenden Formelschema angeführten möglichen Cycloadditionsprodukten erbrachte schließlich die ^1H -NMR-Spektroskopie.



So zeigte das Spektrum im Bereich der Protonen a bis d das Kopplungsmuster eines ABXY-Systems, welches nur mit dem [2+2]-Cycloaddukt in Einklang zu bringen war.

Nach einer Interpretation 1. Ordnung konnten die erhaltenen Signale den einzelnen Protonen wie folgt zugeordnet werden.

$\delta(a) = 6,75 \text{ ppm (dd, 1H)} ; J_{ab} = 10,0 \text{ Hz}$

$\delta(b) = 6,08 \text{ ppm (dd, 1H)} ; J_{ac} = 3,4 \text{ Hz}$

$\delta(d) = 3,60 \text{ ppm (d, 1H)} ; J_{bc} = 2,9 \text{ Hz}$

$\delta(c) = 3,10 \text{ ppm (ddd, 1H)} ; J_{cd} = 12,6 \text{ Hz}$

Die für die tert-Butylprotonen auftretenden vier Singulettts bei $\delta = 1,01, 1,02, 1,27$ und $1,31 \text{ ppm}$ ließen sich durch anisotrope Verschiebungseffekte, d.h. durch eine räumlich unterschiedliche Anordnung der tert-Butylgruppen innerhalb des Moleküls erklären.

Die verbleibenden Protonen der Phenylringe traten als Multiplett zwischen $\delta = 7,23 \text{ ppm}$ und $\delta = 7,77 \text{ ppm}$ auf.

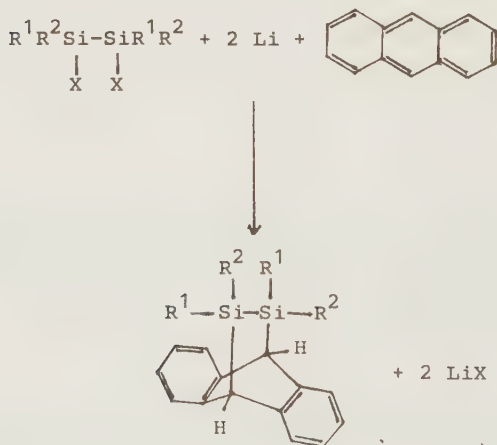
Dieser unerwartete Reaktionsverlauf bestätigte einmal mehr die zuvor gemachten Erfahrungen, daß sterisch überladene Disilene wie das Tetra-tert-butyldisilen⁹⁾ und das Tetramesityldisilen^{4, 8)} nicht das Diels-Alder-, sondern bevorzugt das [2+2]-Cycloaddukt bilden.

2420 Umsetzungen von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium

Disilen-Abfangprodukte sind auch durch Enthalogenie- rung von 1,2-Dihalogendisilanen in Gegenwart von Naphthalin oder Anthracen zugänglich^{2, 16)}. Bereits 1972 berichteten Roark und Peddle²⁾ über die Synthese

derartiger 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene und deren thermische Spaltung, die aufgrund der resultierenden Produkte eine Disilen-Zwischenstufe vermuten ließen.

Daher wurden 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur enthalogeniert. Nach Entfernen der ausgefallenen Lithiumsalze und säulenchromatographischer Auftrennung des Rückstandes konnte in beiden Fällen das 2,3:5,6-Dibenzo-7,8-di-tert-butyl-7,8-dicyclohexyl-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien als Abfangprodukt in mäßigen Ausbeuten von 18 und 13 % erhalten werden.



X = Cl, I; R¹ = t-C₄H₉; R² = c-C₆H₁₁

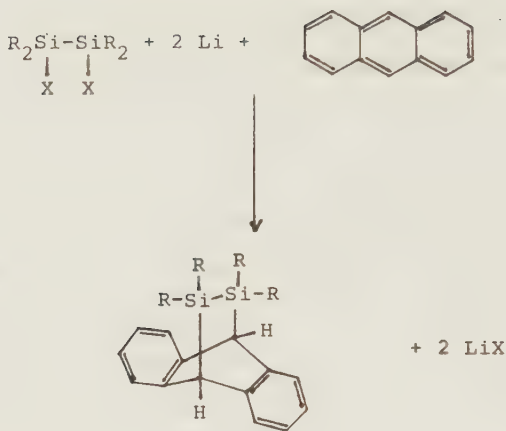
Die erhaltenen Analysendaten der Verbindung, die einen Schmelzpunkt von 291-293°C aufwies, waren in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Im Protonenresonanzspektrum traten die tert-Butylprotonen und die beiden Brückenkopfprotonen jeweils als scharfes Singulett bei $\delta = 0,8$ ppm bzw. $\delta = 4,15$ ppm auf. Die Cyclohexyl- und die Phenylprotonen erschienen als Multiplett bei $\delta = 0,75 - 2,40$ ppm und $\delta = 6,8 - 7,3$ ppm.

Neben dem Molekülion bei $m/z = 514$ und dem um eine tert-Butylgruppe ärmeren Fragmention bei $m/z = 457$ traten im Massenspektrum mit relativ großer Intensität Fragmente bei $m/z = 336$ und $m/z = 178$ auf, die 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan und Anthracen zuzuordnen sind.

2430 Umsetzungen von 1,2-Dichlortetracyclohexyl-
disilan und von 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-
1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium

Die analog durchgeführten Umsetzungen von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan und von 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium ergaben ebenfalls das entsprechende 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien, diesmal jedoch in den etwas besseren Ausbeuten von 33 und 26 %.

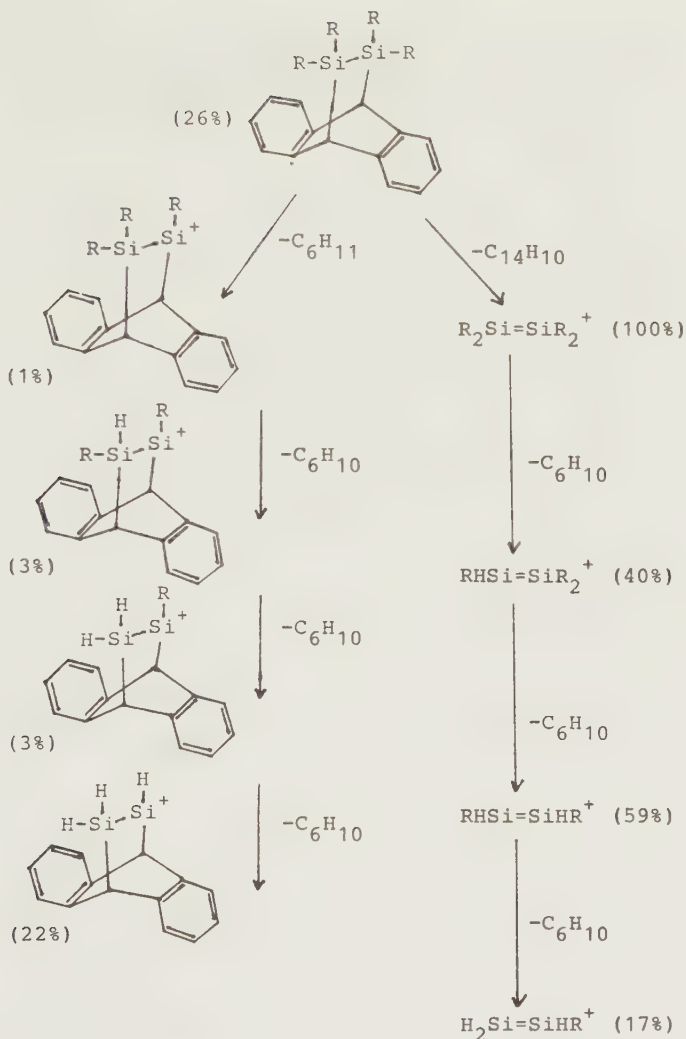


$\text{X} = \text{Cl, I}; \text{R} = \text{C-C}_6\text{H}_{11}$

Die Analysendaten der zwischen 245 und 247°C schmelzenden Verbindung waren in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Im ^1H -NMR-Spektrum traten die Cyclohexyl- und Phenylprotonen jeweils als Multipllett bei $\delta = 0,5 - 2,2 \text{ ppm}$ bzw. $\delta = 6,8 - 7,2 \text{ ppm}$, die beiden Brückenkopfprotonen als Singulett bei $\delta = 4,2 \text{ ppm}$ auf.

Das Massenspektrum zeigte neben dem Molekülion bei $m/z = 566$ das nachfolgend skizzierte Zerfallsschema:

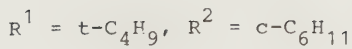
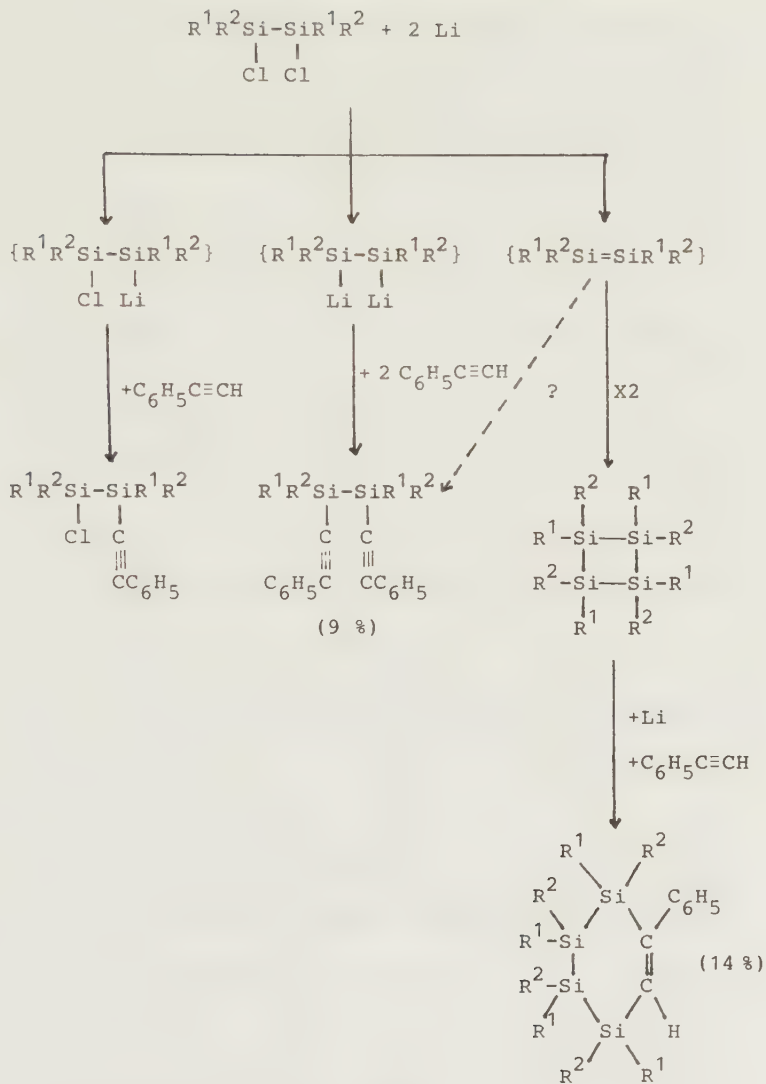


$\text{R} = \text{C-C}_6\text{H}_{11}$

2440 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen

Ein weiteres Verfahren zum Abfangen von Disilenen besteht in der photochemisch initiierten oder Palladiumsalz-katalysierten Umsetzung mit Acetylenen zuden 1,2-Disilacyclobutenen ^{20, 60}). Obgleich thermische Reaktionen zwischen Acetylenen und Disilenen verboten sein sollten, wurde versucht, die intermediär bei der reduktiven Halogeneliminierung aus den 1,2-Dihalogen-disilanen resultierenden Disilene mit Phenylacetylen abzufangen, da diese Reaktionen nicht unbedingt synchron ablaufen müssen. So konnte kürzlich gezeigt werden, daß Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-diphenyldisilen mit Phenylacetylen bei 300°C schrittweise über radikalische Zwischenstufen die Disilacyclobutene ergeben ⁶¹).

Daher wurde 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mehrere Stunden mit Lithium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des Metalls gerührt und anschließend mit Phenylacetylen zur Umsetzung gebracht. Die nachfolgende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte durch präparative Säulenchromatographie. Neben 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan und 1,2-Di-tert-butyl-1-chlor-1,2-dicyclohexyl-2-(phenylethynyl)disilan, das massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, resultierten überraschend das 1,2-Bis(phenylethynyl)disilan und das 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexen.



Die Mitbildung des 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexens kann, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt wird, über

eine Enthalogenierung des 1,2-Dihalogendisilans, gefolgt von einer [2+2]-Cycloaddition zum Cyclotetrasilan und einer Zweiatom-Insertion in den Vierring zum Tetrasilacyclohexen gedeutet werden.

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilan zeigte im ^1H -NMR-Spektrum für die tert-Butylprotonen ein Singulett bei $\delta = 1,45$ ppm und für die Cyclohexylprotonen ein Multipllett bei $\delta = 1,0 - 2,8$ ppm. Die Phenylprotonen lagen bei $\delta = 6,80 - 7,05$ ppm (6H) und bei $\delta = 7,35 - 7,60$ ppm (4H) in Form zweier Multipletts vor. Zwei Resonanzen bei $\delta = 93,18$ und $110,68$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum sowie eine starke Bande bei 2160 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigten das Vorliegen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen. Neben dem Molekülion bei $m/z = 538$ trat im Massenspektrum das für tetraalkylsubstituierte Disilane charakteristische Zerfallsschema auf.

Als etwas schwieriger erwies sich die Interpretation der Spektrendaten von 3,4,5,6-Tetra-tert-butyl-3,4,5,6-tetracyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1. Im ^1H -NMR-Spektrum mit deuteriertem Benzol als Lösungsmittel erschienen die Wasserstoffatome der tert-Butylgruppen als drei Singuletts bei $\delta = 1,38, 1,41$ und $1,46$ ppm und die der Cyclohexylgruppen wiederum als Multipllett bei $\delta = 1,2 - 2,4$ ppm. Ein bei $\delta = 6,9$ ppm auftretendes Singulett konnte aufgrund seiner Lage und eines Integrationsverhältnisses

von 1:80 in bezug auf die Alkylprotonen dem olefinischen Wasserstoff zugeordnet werden. Das Multiplett der aromatischen Protonen lag zwischen $\delta = 7,1$ und $7,6$ ppm, seine Intensität wurde jedoch durch Spuren an undeutertem Lösungsmittel verfälscht. Ein zusätzlich in deuteriertem Cyclohexan aufgenommenes Spektrum bestätigte schließlich das erwartete Intensitätsverhältnis von 5:1 in bezug auf das olefinische Proton.

Im EI-Massenspektrum fehlte bei $m/z = 774$ das Molekulation. Als erste Massenpeaks waren bei $m/z = 716$ (2 % rel. Intensität) und bei $m/z = 661$ (31 % rel. Intensität) die um Isobuten bzw. um Isobuten und eine tert-Butylgruppe ärmeren Fragmentationen vorhanden. Die weitere Fragmentierung verlief unter alternierender Abspaltung von C_4H_8 und C_6H_{10} , wobei das Ringgerüst unter den Bedingungen der Massenspektrometrie bis zu dem Fragmention bei $m/z = 415$ erhalten blieb.

Ein CI-Spektrum der Verbindung mit Isobutan als Reaktandgas zeigte schließlich das entsprechende Molekulation (MH^+) bei $m/z = 775$.

2450 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen

Nahezu analog zur Umsetzung des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilans verlief die Enthalo-

genierung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen. Die säulenchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches ergab auch hier 4 Fraktionen.

Neben einem Substanzgemisch (Fraktion 1), das im wesentlichen aus dem Di-, Tetra- und Cyclotetrasilan bestand, resultierte als 2. Fraktion ein farbloser, zersetzlicher Feststoff, dessen Massenspektren für das Vorliegen des 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexens sprachen.

Während im CI-Spektrum das erwartete Molekülion (MH^+) bei $m/z = 615$ (100 %) vorlag, wies das EI-Spektrum in bezug auf die Fragmentierung Parallelen zum tert-butyl-cyclohexylsubstituierten Derivat auf. So fehlte das Molekülion ($m/z = 614$), als erste Signale traten bei $m/z = 558$ und 515 die um Isobuten bzw. um Isobuten und eine Isopropylgruppe ärmeren Fragmentationen auf.

Im 1H -NMR-Spektrum wurde für das olefinische Proton ein Singulett bei $\delta = 6,85$ ppm beobachtet, während die Aromatenprotonen als Multiplett bei $\delta = 7,15 - 7,60$ ppm erschienen. Eine Vielzahl von Resonanzen zwischen $\delta = 0,9$ und $1,9$ ppm ließ zwar eine genaue Unterscheidung der Signallagen der tert-Butyl- und Isopropylprotonen nicht zu, jedoch stimmte das Integrationsverhältnis dieser Protonen mit denen der olefinischen bzw. aromatischen Protonen mit dem geforderten Ver-

hältnis von 64:1:5 überein. Die Abweichung der Analysendaten (C 66,73 %, H 10,87 %) von den berechneten Werten (C 70,27 %, H 11,47 %) bestätigte die Beobachtung, daß der Sechsring bei längerem Stehen Phenylacetylen abspaltete und in das Cyclotetrasilan überging.

Nach wenig 1,2-Di-tert-butyl-1-chlor-2-phenylethynyl-1,2-diisopropyldisilan, das nur massenspektroskopisch identifiziert wurde, folgte schließlich als 4. Fraktion das 1,2-Di-tert-butyl-1,2-bis(phenylethynyl)-1,2-diisopropyldisilan.

Die Analysendaten dieser Verbindung waren in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Im Massenspektrum traten neben dem Molekülion ($m/z = 458$) auch die um eine Isopropyl- bzw. tert-Butylgruppe ärmeren Fragmentionen sowie das charakteristische Zerfallsschema alkylsubstituierter Disilane auf.

Weiterhin bestätigten zwei Resonanzen bei $\delta = 93,23$ und $110,33$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum und eine starke Bande bei 2165 cm^{-1} im IR-Spektrum das Vorliegen der Kohlenstoff-Dreifachbindungen.

2460 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit Lithium und Phenylacetylen

Einen anderen Verlauf als die beiden vorhergehenden Reaktionen nahm die Enthalogenierung des 1,2-Dichlor-

tetracyclohexyldisilans. Da nach dreitägigem Rühren der Verbindung mit Lithium in Tetrahydrofuran keine vollständige Umsetzung des Metalls erfolgt war, wurde das Reaktionsgemisch mit Phenylacetylen versetzt und weitere 5 Stunden bis zur Auflösung des Lithiums gerührt. Die nachfolgende Auftrennung des resultierenden Produktgemisches durch präparative Säulenchromatographie ergab jedoch keine Anhaltspunkte für die Bildung des Tetrasilacyclohexens. Neben 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan konnte nur 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilan in einer Ausbeute von 32 % erhalten werden.

Der scharfe Schmelzpunkt von 174°C und die erhaltenen Analysendaten bestätigten die Reinheit der Verbindung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein Multiplett für die Cyclohexylprotonen zwischen $\delta = 1,0$ und 2,5 ppm, die aromatischen Wasserstoffatome lagen in Form von zwei Multipletts zentriert um $\delta = 6,95$ für die meta- und para-Protonen bzw. um $\delta = 7,5$ ppm für die ortho-Protonen vor. Zwei Signale bei $\delta = 91,80$ und 110,61 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten den Kohlenstoffatomen der Dreifachbindung zugeordnet werden.

Das Massenspektrum zeigte neben dem Molekülion bei $m/z = 590$ auch das um eine Cyclohexylgruppe ärmere Fragmention bei $m/z = 507$.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die analoge Enthalogenisierung des 1,2-Dichlortetracyclohexyl-

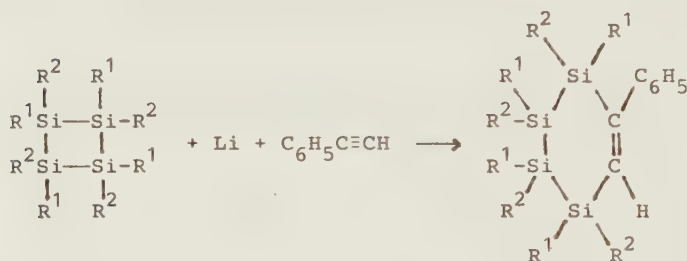
disilans mit Naphthalin/Lithium bei -78°C in Gegenwart von Phenylacetylen als Hauptprodukt das bereits bekannte 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan in einer Ausbeute von 46 % ergab. Auch unter diesen Reaktionsbedingungen konnte die Bildung des Tetrasilacyclohexens nicht beobachtet werden.

2500 Umsetzung einiger Cyclotetrasilane mit Lithium
 und Phenylacetylen

Die Enthalogenierungen von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium in Gegenwart von Phenylacetylen hatten überraschend die entsprechenden 1,2-Bis(phenylethynyl)disilane und die 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexene ergeben. Die Entstehung der Sechsringe war dabei durch Bildung der Disilene, gefolgt von einer [2+2]-Cycloaddition zu den Cyclotetrasilanen und einer Zweiatom-Insertion in diese Vierringe zu den Tetrasilacyclohexenen gedeutet worden.

Zur Stützung dieses Reaktionsablaufs wurden 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan und 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan mit äquimolaren Mengen an Lithium und Phenylacetylen mehrere Stunden bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran bis zur vollständigen Umsetzung des Alkalimetalls gerührt.

In der Tat resultierten nach Auftrennen des erhaltenen Rückstandes durch präparative HPLC geringe Mengen der 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexene, die dann durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen der authentischen Proben identifiziert wurden.



a: $\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$

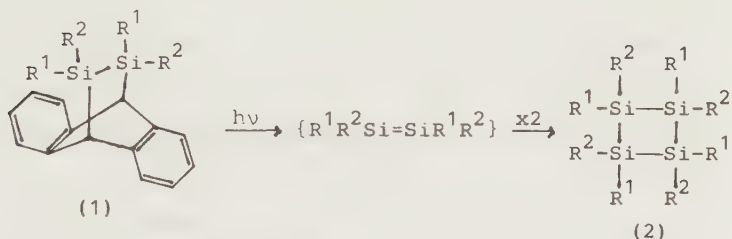
b: $\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$

Die Insertion von Acetylenen in Cyclotetrasilane ²⁵⁾ oder 1,2-Disilacyclobutane ⁶²⁾ ist nicht ungewöhnlich, erforderte jedoch bisher die Anwesenheit von Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid, während in den vorliegenden Fällen die Reaktionen unkatalysiert ablaufen. So reagiert das noch stärker gespannte Hexatert-butylcyclotrisilan nur photochemisch oder Palladium-katalysiert, jedoch nicht thermisch mit Acetylenen ²⁰⁾.

2600 Photolyse der 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octadiene

Beim photochemisch induzierten Retrodienprozeß von 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octadienen resultieren intermediär Disilene ^{2, 10, 63}, deren [2+2]-Cycloaddition in einigen Fällen zu den entsprechenden Cyclotetrasilanen ^{63, 64} führt.

Mit den zuvor synthetisierten 7,7,8,8-Tetraalkyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienen 1a und 1b standen nun zwei geeignete Verbindungen für die Überprüfung eines derartigen Reaktionsverlaufs zur Verfügung, zumal die erwarteten Cyclotetrasilane 2a und 2b bereits als vollständig charakterisierte Verbindungen vorlagen.



a: R¹ = t-C₄H₉, R² = c-C₆H₁₁

b: R¹ = R² = c-C₆H₁₁

Mehrstündiges Bestrahlen der bicyclischen Verbindungen mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in n-Hexan bestätigte das skizzierte Reaktionsschema. In beiden Fällen konnten durch präparative HPLC geringe Mengen der Cyclotetrasilane erhalten werden.

2700 Photolyse von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-
1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan

Die Photolyse höhergliedriger Cyclosilane verläuft unter gleichzeitiger Abspaltung von Silandiyl-Fragmenten und Kontraktion zu den jeweilig kleineren Ringsystemen. Auf diese Weise konnten in einigen Fällen aus Cyclotrisilanen stabile Disilene ^{5, 6)} oder zumindest Hinweise ^{14, 19, 20)} auf deren zwischenzeitliche Bildung erhalten werden.

Photolyseversuche des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilans zeigten in diesem Zusammenhang, daß nach vierstündiger Bestrahlung des Vierrings bei 254 nm neben der ursprünglich vorhandenen UV-Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 305$ nm eine zusätzliche Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 322$ nm auftrat, die dem korrespondierenden Cyclotrisilan zugeordnet werden konnte. Bei weiterer Bestrahlung verschwanden diese Banden vollständig, die noch vorhandenen Absorptionsmaxima unterhalb von 280 nm deuteten auf eine Zersetzung der Cyclosilane hin.

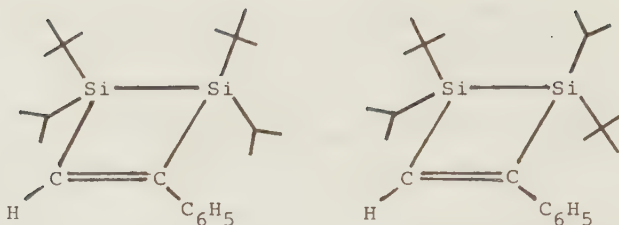
Da jedoch Watanabe und Nagai ¹⁹⁾ bei der Photolyse des Octaisopropylcyclotetrasilans Hinweise auf die Bildung des entsprechenden Disilens erhalten hatten, wurde diese Möglichkeit im betrachteten Fall nicht ausgeschlossen.

Daher wurde 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetra-isopropylcyclotetrasilan in Gegenwart von Phenylacetylen als Abfangreagenz mehrere Stunden mit einer Quecksilber-Hochdruckklampe bestrahlt. Durch präparative Säulenchromatographie wurde neben unumgesetztem Cyclotetrasilan ein farbloses, zersetzliches Produkt erhalten, dessen Massenspektren für die Bildung des 1,2-Disilacyclobutens sprachen. So zeigte das CI-Spektrum (Isobutan) bei $m/z = 359$ nur das erwartete Molekülion (MH^+).

Im EI-Spektrum traten neben dem Molekülion bei $m/z = 358$ (24 % rel. Intensität) auch die um eine Isopropyl- bzw. tert-Butylgruppe ärmeren Fragmentationen bei $m/z = 315$ (5 %) und $m/z = 301$ (100 %) auf.

Die unter Abspaltung von Phenylacetylen und Rückbildung des Cyclotetrasilans verlaufende Zersetzung der Verbindung spiegelte sich in der Differenz zwischen den gefundenen Analysendaten (C 71,52 %, H 10,44 %) und den berechneten Werten (C 73,66 %, H 10,68 %) wieder.

Das 1H -NMR-Spektrum deutete durch jeweils zwei intensitätsgleiche Singulets bei $\delta = 1,17$ und $1,19$ ppm sowie bei $\delta = 7,67$ und $7,69$ ppm für die tert-Butylprotonen bzw. für die olefinischen Protonen auf eine unterschiedliche Stellung der tert-Butylgruppen in bezug auf das Disilacyclobutengerüst und somit auf die Bildung isomerer [2+2]-Addukte aus dem Disilen und Phenylacetylen hin.



Im ^{13}C -NMR-Spektrum waren ebenfalls doppelte Resonanzen für die olefinischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 152,52$ und $152,82$ ppm sowie bei $\delta = 174,19$ und $174,38$ ppm vorhanden.

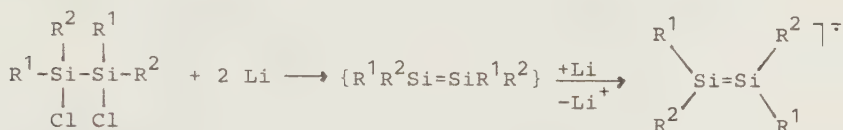
2800 Zur Bildung von Disilenylnradikalanionen

Die Enthalogenierung sterisch überladener 1,2-Dihalogen-disilane mit Alkalimetallen führt über die Stufe der Disilene hinweg zu den entsprechenden Radikalanionen, was teilweise das Auftreten von Nebenprodukten bei dem obigen Syntheseverfahren erklärt.

Derartige Disilenylnradikalanionen konnten kürzlich in unserer Arbeitsgruppe ^{65, 66)} am Beispiel einiger tert-butyl- und mesitylsubstituierter Disilane ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

In diese Untersuchungen wurden nun die zuvor synthetisierten 1,2-Dichlordisilane mit einbezogen ⁶⁷⁾.

Im Falle der Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit überschüssigem Lithium in Tetrahydrofuran entstand bei Raumtemperatur ein langlebiges Radikal, dessen ESR-Spektrum für die Konstitution eines Disilenylradikalanions sprach.



Neben dem Hauptsignal bei $g = 2,033$ traten zwei ^{29}Si -Satellitensignale auf mit einer Intensität im Vergleich zum Hauptsignal von 0,092:1. Dies wies auf eine gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden Siliciumatomen hin.

Die Kopplungskonstante $a_{\text{Si}} 4,8 \text{ mT}$ fügte sich gut in die Reihe der bisher nachgewiesenen Disilenylradikalanionen ein und war deutlich kleiner als in Silanyl- bzw. Disilanylradikalen.

Entsprechend der reduzierten Abschirmung der Si-Si-Bindung gelang es nicht, unter den gleichen Bedingungen aus dem 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan ein langlebiges Radikalanion zu erzeugen.

Im Falle des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilans deutete die Intensität der ^{29}Si -

Satellitensignale, die oberhalb von 0,1 : 1 lag, auf die Bildung von Cyclosilanen und deren Radikalanionen hin.

2900 Röntgenstrukturanalysen

1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan

1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (Abb. 1) besitzt C_3 -Symmetrie, die Spiegelebene verläuft durch Si(2) und die Mitte der Bindungsachse zwischen Si(1) und Si(1').

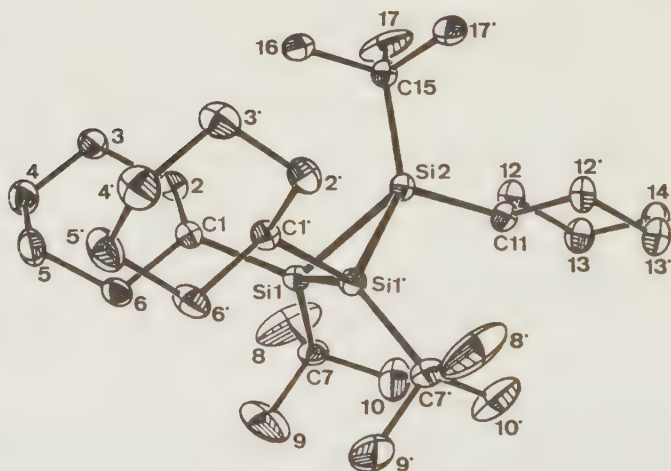


Abb. 1: Molekül des 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (ohne Wasserstoffatome)

Innerhalb des Moleküls nehmen die Substituenten die cis-trans-Konfiguration ein.

Verdeutlicht wird die räumliche Stellung der Substituenten durch das in Abb. 2 dargestellte Stereopaar.

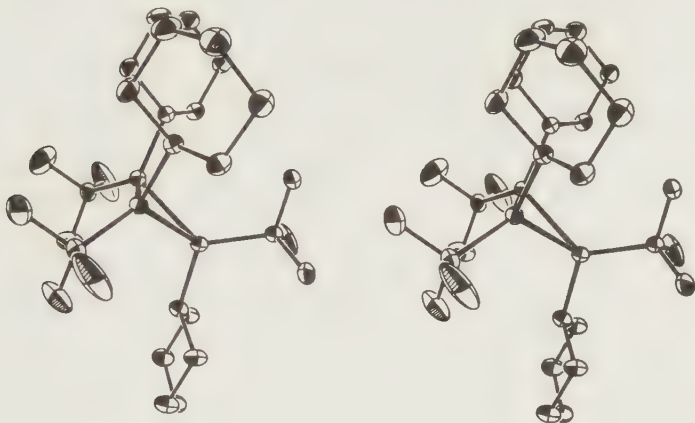


Abb. 2: Stereopaar des 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilans

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel des Moleküls sind in Tab. 5 und Tab. 6 aufgeführt. Die experimentellen Daten, die Ortsparameter und thermischen Parameter sind in den Tabellen 10 - 12 (Experimenteller Teil) angeführt.

Die Siliciumatome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit $d(\text{SiSi}) = 242 \text{ pm}$. Die Si-Si-Bindungsabstände sind damit wesentlich länger als in 1,1,2,2-Tetracyclo-

hexyldisilan (236,5 pm)⁴⁰⁾ und entsprechen in etwa denen in cis-cis- und cis-trans-1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-trimesitylcyclotrisilan⁵⁷⁾. Während die Si-C(Butyl)-Abstände deutlich kürzer als in Hexa-tert-butylcyclotrisilan¹⁶⁾ sind, gehören die Si-C(Cyclohexyl)-Bindungen mit 190,5 bzw. 191,8 pm zu den längsten ihrer Art und erreichen die für Tetracyclohexylsilan gefundenen Werte ($d(\text{SiC}) = 190,4; 191,4 \text{ pm}$)⁶⁸⁾.

Tab. 5: Bindungslängen in pm im 1,2,3-Tri-tert-
butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan
(Standardabweichungen)

Si(1)-Si(2)	242,2(3)
Si(1)-Si(1')	241,9(4)
Si(1)-C(1)	190,5(6)
Si(1)-C(7)	192,6(6)
Si(2)-C(11)	191,8(8)
Si(2)-C(15)	192,1(8)
C(1)-C(2)	153,8(7)
C(1)-C(6)	154,8(8)
C(2)-C(3)	154,1(8)
C(3)-C(4)	151,5(8)
C(4)-C(5)	151,4(9)
C(5)-C(6)	153,7(8)
C(7)-C(8)	147,2(10)
C(7)-C(9)	150,2(10)
C(7)-C(10)	149,7(9)
C(11)-C(12)	151,9(7)
C(12)-C(13)	154,2(7)
C(13)-C(14)	151,4(8)
C(15)-C(16)	152,7(10)
C(15)-C(17)	151,8(8)

Tab. 6: Bindungswinkel in Grad im 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan

(Standardabweichungen)

Si(1)-Si(2)-Si(1')	59,9(1)	C(8)-C(7)-Si(1)	111,2(5)
C(1)-Si(1)-Si(2)	114,7(2)	C(9)-C(7)-Si(1)	108,7(5)
C(7)-Si(1)-Si(2)	122,4(2)	C(9)-C(7)-C(8)	107,7(8)
C(7)-Si(1)-C(1)	113,5(3)	C(10)-C(7)-Si(1)	114,0(5)
C(11)-Si(2)-Si(1)	114,0(2)	C(10)-C(7)-C(8)	108,7(7)
C(15)-Si(2)-Si(1)	123,0(2)	C(10)-C(7)-C(9)	106,2(7)
C(15)-Si(2)-C(11)	113,1(4)	C(12)-C(11)-Si(2)	116,4(4)
C(2)-C(1)-Si(1)	115,6(4)	C(12')-C(11)-C(12)	110,0(7)
C(6)-C(1)-Si(1)	116,5(4)	C(13)-C(12)-C(11)	111,1(6)
C(6)-C(1)-C(2)	108,9(5)	C(14)-C(13)-C(12)	110,6(6)
C(3)-C(2)-C(1)	111,8(5)	C(13')-C(14)-C(13)	112,2(8)
C(4)-C(3)-C(2)	110,7(5)	C(16)-C(15)-Si(2)	112,9(6)
C(5)-C(4)-C(3)	111,7(6)	C(17)-C(15)-Si(2)	110,1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	109,0(3)	C(17)-C(15)-C(16)	106,4(5)
C(5)-C(6)-C(1)	110,7(5)		

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexyl-
cyclotetrasilan

Wie schon im Falle des entsprechenden Cyclotrisilans bestätigte die Röntgenstrukturanalyse von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan den aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleiteten Konstitutionsvorschlag.

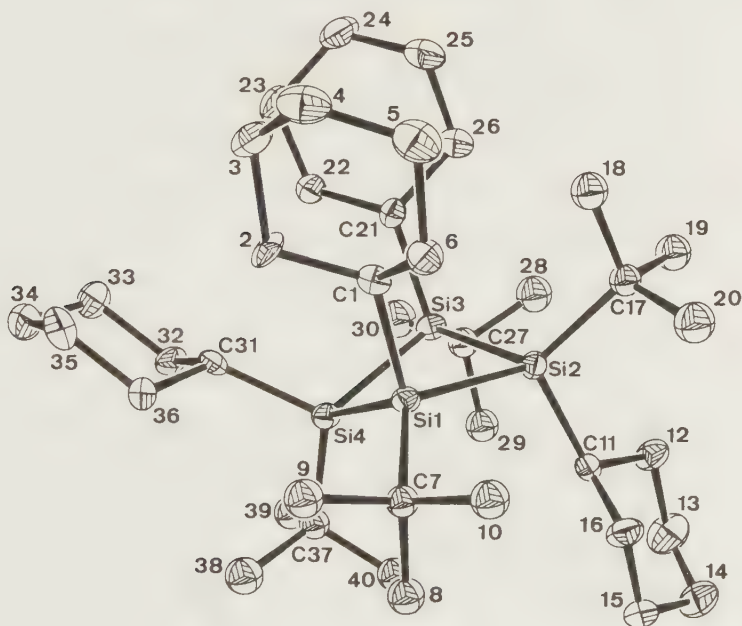


Abb. 3: Molekül des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans (ohne Wasserstoffatome)

Der Vierring (Abb. 3) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. In Tab. 13 und Tab. 14 (Experimenteller Teil) sind die Ortsparameter und thermischen Parameter wiedergegeben.

Da beide Moleküle geometrisch nahezu gleich sind (Tab. 7), wurde auf eine zusätzliche Abbildung für Molekül 2 verzichtet.

Das Si₄-Gerüst bildet einen gefalteten Vierring mit einem Faltungswinkel von annähernd 34° zwischen den beiden Ringhälften. Die Liganden nehmen die cis-cis-trans-Konfiguration ein (Nach Beilstein-Nomenklaturregeln: 1r,2c,3c,4t-Tetra-tert-butyltetracyclohexylcyclotetrasilan). Alle Cyclohexylgruppen besitzen die Sessel-Konformation.

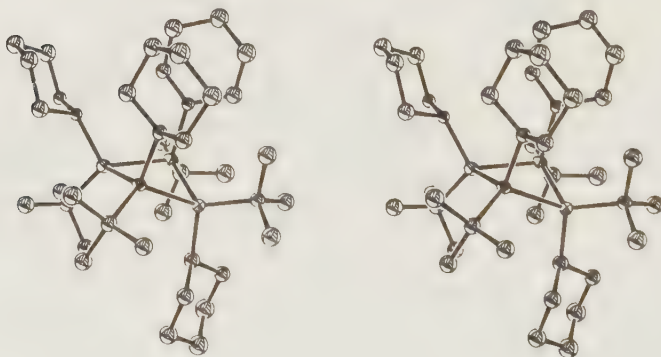


Abb. 4: Stereopaar des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-
1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans

Abb. 4 zeigt sehr anschaulich, daß drei tert-Butylgruppen und eine Cyclohexylgruppe quasi-äquatoriale Positionen besetzen, während die übrigen Substituenten quasi-axiale Positionen einnehmen.

Als ungewöhnlich erwiesen sich die Si-Si-Bindungslängen, die mit durchschnittlich 244,5 pm für beide Moleküle die längsten in einem Cyclotetrasilan bisher nachgewiesenen Abstände darstellen. Die gefundenen Si-Si-Abstände werden bei cyclischen Silanen bisher nur von Hexa-tert-butylcyclotrisilan ¹⁶⁾ mit 251,1 pm übertroffen.

Auch die Si-C-Abstände sind mit $\bar{d}(\text{Si-C}_4\text{H}_9) = 195,9$ und $\bar{d}(\text{Si-C}_6\text{H}_{11}) = 194,5$ pm selbst gegenüber den Werten von 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan drastisch aufgeweitet, wobei der Wert für den Si-Cyclohexyl-Bindungsabstand der größte bisher beobachtete ist. Alle Daten weisen darauf hin, daß bei diesem Substitutionsmuster das Cyclotrisilan im thermischen Gleichgewicht gegenüber dem Cyclotetrasilan bevorzugt sein sollte, das seine Existenz nur dem Darstellungsweg über die vermutete [2+2]Disilen-Cycloaddition verdankt.

Tab. 7: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad beider Moleküle von
' , 2, 3, 4-Tetra-tert-butyl-' , 2, 3, 4-tetracyclo-
hexylcyclotetrasilan (Standardabweichungen)

	Molekül 1	Molekül 2
Si(1)-Si(2)	243,7 (3)	244,6 (4)
Si(2)-Si(3)	244,2 (3)	244,2 (3)
Si(3)-Si(4)	244,1 (4)	243,2 (4)
Si(4)-Si(1)	245,3 (3)	246,0 (3)
Si(1)-C(1)	196,0 (7)	195,2 (8)
Si(1)-C(7)	195,7 (8)	195,0 (9)
Si(2)-C(11)	194,5 (8)	192,7 (8)
Si(2)-C(17)	195,9 (8)	195,8 (9)
Si(3)-C(21)	193,6 (8)	192,9 (8)
Si(3)-C(27)	195,7 (9)	195,6 (9)
Si(4)-C(31)	193,7 (8)	193,3 (8)
Si(4)-C(37)	196,4 (8)	196,6 (9)
Si(1)-Si(2)-Si(3)	86,2 (1)	85,8 (1)
Si(2)-Si(3)-Si(4)	89,1 (1)	89,4 (1)
Si(3)-Si(4)-Si(1)	85,9 (1)	85,7 (1)
Si(4)-Si(1)-Si(2)	88,9 (1)	88,6 (1)
C(1)-Si(1)-C(7)	108,6 (3)	108,4 (4)
C(11)-Si(2)-C(17)	109,1 (4)	108,7 (4)
C(21)-Si(3)-C(27)	110,6 (4)	110,6 (4)
C(31)-Si(4)-C(37)	108,3 (3)	108,7 (4)

Fortführung Tab. 7:

	Molekül 1	Molekül 2
Si(1)-Si(2)-C(11)	111,0(3)	110,7(3)
Si(1)-Si(2)-C(17)	119,8(3)	120,9(3)
Si(2)-Si(3)-C(21)	109,4(3)	110,0(3)
Si(2)-Si(3)-C(27)	117,7(3)	117,6(3)
Si(3)-Si(4)-C(31)	110,9(2)	112,0(3)
Si(3)-Si(4)-C(37)	117,7(3)	118,2(3)
Si(4)-Si(1)-C(1)	110,7(3)	111,8(2)
Si(4)-Si(1)-C(7)	119,4(2)	119,4(3)
Si(1)-Si(4)-C(31)	110,9(2)	111,8(2)
Si(1)-Si(4)-C(37)	120,3(3)	118,9(3)
Si(2)-Si(1)-C(1)	103,2(2)	103,1(3)
Si(2)-Si(1)-C(7)	123,9(2)	125,5(3)
Si(3)-Si(2)-C(11)	108,1(3)	108,5(3)
Si(3)-Si(2)-C(17)	120,7(3)	120,3(3)
Si(4)-Si(3)-C(21)	105,9(3)	105,3(3)
Si(4)-Si(3)-C(27)	122,0(3)	121,9(3)

Octacyclohexylcyclotetrasilan

Octacyclohexylcyclotetrasilan (Abb. 5) kristallisiert in der Raumgruppe $I\bar{4}$.

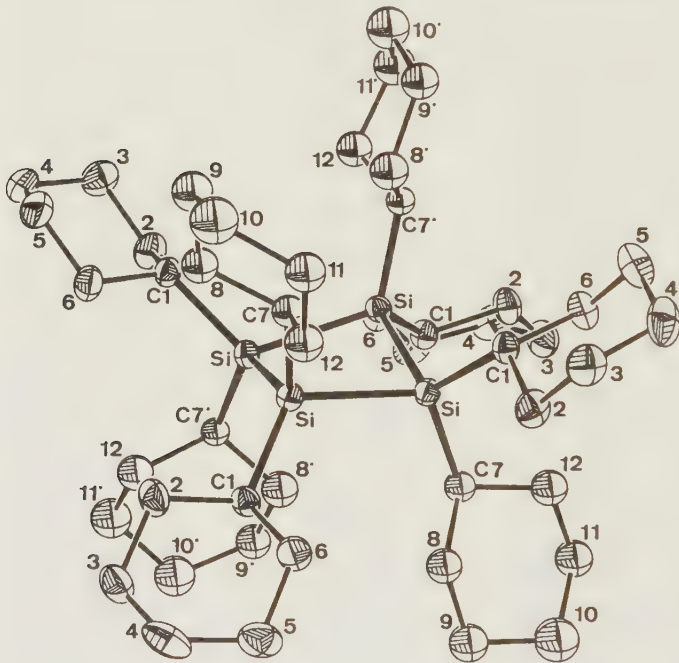


Abb. 5: Molekül des Octacyclohexylcyclotetrasilans
(ohne Wasserstoffatome)

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel können Tab. 8 und Tab. 9 entnommen werden, die Ortsparameter und thermischen Parameter sind in Tab. 15 und Tab. 16 (Experimenteller Teil) angeführt.

Das Si_4 -Gerüst des Moleküls bildet wiederum einen gefalteten Vierring, dessen Faltungswinkel mit annähernd 28° zwischen den beiden Ringhälften gegenüber dem 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan um 6° verringert ist. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da im Octacyclohexylcyclotetrasilan die sperrigen tert-Butylgruppen durch die sterisch weniger anspruchsvollen und konformativ beweglicheren Cyclohexylgruppen ersetzt sind.

Die auftretende Faltung des Siliciumringes gestattet eine Unterscheidung zwischen quasi-äquatorialen und quasi-axialen Cyclohexylgruppen.

Während die äquatorialen Cyclohexylgruppen (C(1) - C(6)) exakt die Punktlage $\bar{4}$ erfüllen, sind die axial angeordneten Cyclohexylgruppen (C(7) - C(12); C(7') - C(11'), C(12)) fehlgeordnet. Diese Fehlordnung tritt ebenfalls bei der Verfeinerung in einer Raumgruppe, die die vierzählige Inversionsachse nicht berücksichtigt, auf.

Die beiden unterschiedlichen Stellungen der axialen Cyclohexylgruppen sind wahrscheinlich aus sterischen Gründen oder aus Packungsgründen innerhalb eines Moleküls alternativ besetzt (vgl. Abb. 5).

Die so resultierenden verschiedenen Isomere besetzen die Punktlage $\bar{4}$ dann statistisch. Es sind keinerlei

Anzeichen einer Überstruktur vorhanden, die auf eine systematische Besetzung hinweisen.

Das in Abb. 6 dargestellte Stereopaar des Moleküls veranschaulicht die räumliche Anordnung der Substituenten.

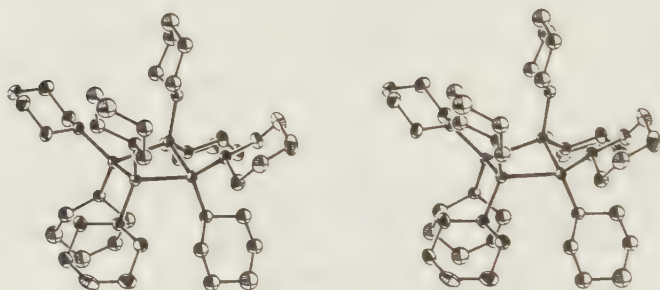


Abb. 6: Stereopaar des Octacyclohexylcyclotetrasilans

Die gegenüber dem 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan verringerte sterische Beanspruchung des Si_4 -Gerüsts äußert sich in den um 5 pm verkürzten Si-Si-Bindungsabständen, die mit 239,1 pm zwischen denen in Octaneopentylcyclotetrasilan ($\bar{d} = 240,9 \text{ pm}$)⁵⁹⁾ und in 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetramethylcyclotetrasilan (all-trans-Isomer, $d = 237,7 \text{ pm}$)⁵⁸⁾ liegen (vgl. Tab. 4). Der Si-C(Cyclohexyl)-Abstand ist mit $\bar{d} = 192,1 \text{ pm}$ zwar gegenüber dem in 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan um 2,4 pm verkürzt,

jedoch etwas länger als in 1,2,3-Tri-tert-butyl-
1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan ($\bar{d} = 191$ pm).

Tab. 8: Bindungslängen in pm im Octacyclohexylcyclo-
tetrasilan (Standardabweichungen)

Si-Si	239,1 (2)
Si-C (1)	192,2 (2)
Si-C (7)	193,8 (13)
Si-C (7')	190,4 (12)
C (1)-C (2)	152,8 (7)
C (1)-C (6)	151,7 (8)
C (2)-C (3)	152,6 (8)
C (3)-C (4)	151,9 (10)
C (4)-C (5)	151,3 (10)
C (5)-C (6)	149,9 (9)
C (7)-C (8)	158,7 (18)
C (7)-C (12)	152,8 (13)
C (8)-C (9)	154,3 (20)
C (9)-C (10)	155,0 (23)
C (10)-C (11)	160,7 (23)
C (11)-C (12)	153,2 (17)
C (7')-C (8')	152,6 (19)
C (7')-C (12)	158,5 (14)
C (8')-C (9')	158,8 (21)
C (9')-C (10')	150,4 (21)
C (10')-C (11')	154,6 (24)
C (11')-C (12)	161,1 (19)

Tab. 9: Bindungswinkel in Grad im Octacyclohexylcyclotetrasilan (Standardabweichungen)

Si-Si-Si	88,4(1)	C(10)-C(9)-C(8)	111,7(14)
C(1)-Si-C(7)	117,2(4)	C(11)-C(10)-C(9)	110,2(14)
C(1)-Si-C(7')	106,0(5)	C(12)-C(11)-C(10)	110,4(12)
C(2)-C(1)-Si	113,3(4)	C(11)-C(12)-C(7)	113,5(9)
C(6)-C(1)-Si	117,1(4)	C(12)-C(7')-Si	112,1(7)
C(6)-C(1)-C(2)	108,8(5)	C(8')-C(7')-Si	114,0(9)
C(3)-C(2)-C(1)	111,4(5)	C(8')-C(7')-C(12)	112,4(10)
C(4)-C(3)-C(2)	110,9(6)	C(9')-C(8')-C(7')	111,3(11)
C(5)-C(4)-C(3)	111,9(5)	C(10')-C(9')-C(8')	113,8(12)
C(6)-C(5)-C(4)	111,7(7)	C(11')-C(10')-C(9')	114,6(15)
C(5)-C(6)-C(1)	111,4(5)	C(12)-C(11')-C(10')	112,8(13)
C(8)-C(7)-Si	111,5(8)	C(11')-C(12)-C(7')	104,7(9)
C(12)-C(7)-Si	113,0(8)		
C(8)-C(7)-C(12)	106,1(9)		
C(9)-C(8)-C(7)	114,1(11)		

3000 Experimenteller Teil

3010 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden in getrockneten Apparaturen unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Grundsätzlich wurden nur unter Schutzgas getrocknete und frisch destillierte Lösungsmittel verwendet.

3020 Ausgangsverbindungen

Trichlorsilan

Trichlorsilan wurde freundlicherweise von der Firma Dynamit Nobel AG, Troisdorf, zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung destilliert.

$$Kp = 31 - 33^{\circ}C$$

tert-Butyllithium

tert-Butyllithium wurde in Form einer 15-prozentigen Lösung in Pentan von der Firma Metallgesellschaft, Frankfurt a.M., bezogen.

Cyclohexylchlorid, Isopropylchlorid

Diese Verbindungen wurden von der Firma EGA-Chemie, Steinheim/Albuch, bezogen und durch Destillation gereinigt.

$$Kp(c-C_6H_{11}Cl) = 142^{\circ}C$$

$$Kp(i-C_3H_7Cl) = 34 - 36^{\circ}C$$

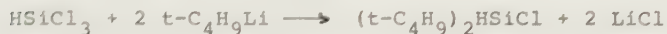
Phenylacetylen und 1,3-Diphenylisobenzofuran

Phenylacetylen und 1,3-Diphenylisobenzofuran der Firma Fluka AG, Buchs (Schweiz), wurden ohne weitere Reinigung in den Reaktionen verwendet.

Naphthalin/Lithium und Naphthalin/Natrium ⁴⁹⁾

Naphthalin/Lithium und Naphthalin/Natrium wurden durch dreistündiges Röhren von 12,8 g (0,10 mol) Naphthalin und 0,7 g (0,10 mol) Lithium bzw. 2,3 g (0,10 mol) Natrium in 100 ml Tetrahydrofuran bei 25°C erhalten.

Di-tert-butylchlorsilan ³¹⁾



Diese Verbindung wurde nach der Literatur durch Umsetzung von 1,6 mol tert-Butyllithium in 1 l Pentan und 108,4 g (0,80 mol) Trichlorsilan hergestellt.

Fraktionierende Destillation über eine Fischer Spaltrohrkolonne MS 500 ergab 78,6 g (55 %) reines Di-tert-butylchlorsilan, $K_p = 168^\circ\text{C}$ (Lit. ³¹⁾, $K_p = 168^\circ\text{C}$).

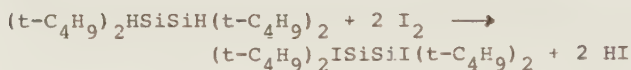
1,1,2,2-Tetra-tert-butylidisilan ³⁹⁾



1,1,2,2-Tetra-tert-butylidisilan wurde in Analogie zu Triplett und Curtis durch Erhitzen von 15,3 g (0,39 mol) Kalium und 70,0 g (0,39 mol) Di-tert-butylchlorsilan in Cyclohexan dargestellt. Nach 24 Stunden

Reaktionszeit konnten durch Vakuumdestillation über eine Fischer Spaltrohrkolonne MS 500 45,2 g (81 %) der reinen Verbindung erhalten werden, $K_p = 110 - 112^\circ\text{C}/0,9 \text{ mbar}$ (Lit. ³⁹), $K_p = 75^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$).

1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan ²⁷⁾



In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer wurden zu 17,8 g (70 mmol) Iod in 100 ml Hexan 10,0 g (35 mmol) 1,1,2,2-Tetra-tert-butyldisilan in 50 ml Hexan getropft und 3 Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Iods mit Antimonpulver, Abdekantieren von den ausgefallenen Feststoffen und Einengen der Lösung kristallisierten 15,2 g (81 %) einer farblosen Festsubstanz, die als reines 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan identifiziert wurde, $F_p = 244 - 246^\circ\text{C}$ (Lit. ²⁷), $F_p = 244 - 246^\circ\text{C}$

Dichlorcyclohexylsilan ³³⁾



In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 24,3 g (1,00 mol) Magnesiumspäne, die zuvor im Hochvakuum bei 150°C in Gegenwart einiger Kristalle Iod aktiviert worden waren, mit 50 ml trockenem Diethylether überschichtet und mit 20 ml einer Lösung von 118,6 g (1,00 mol)

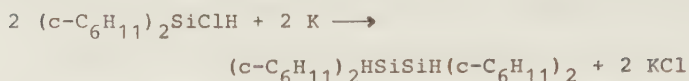
Cyclohexylchlorid in 150 ml Diethylether versetzt. Nachdem die Reaktion angesprungen war, wurde die restliche Cyclohexylchlorid-Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß bis zur Auflösung des Magnesiums erhitzt und anschließend auf -60°C heruntergekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte dann die vorsichtige Zugabe von 135,5 g (1,00 mol) HSiCl_3 in 100 ml Diethylether. Die Lösung wurde dann langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, die ausgefallenen Magnesiumsalze wurden abfiltriert und mit 500 ml Diethylether gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erbrachte die fraktionierende Vakuumdestillation 103,7 g (57 %) reines Dichlorcyclohexylsilan, $K_p = 60 - 61^{\circ}\text{C}/20 \text{ mbar}$.

Chlordicyclohexylsilan ³⁰⁾



Analog zur Darstellung von Dichlorcyclohexylsilan wurden zu einer aus 24,3 g (1,00 mol) Magnesiumspänen und 118,6 g (1,00 mol) Cyclohexylchlorid in 200 ml Diethylether hergestellten Grignard-Reagenz-Lösung bei -40°C 67,8 g (0,50 mol) HSiCl_3 in 100 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und mit 500 ml Diethylether gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels lieferte die fraktionierende Vakuumdestillation bei $75 - 77^{\circ}\text{C}/0,05 \text{ mbar}$ 60,9 g (53 %) Chlordicyclohexylsilan, (Lit. ³⁰⁾, $K_p = 105^{\circ}\text{C}/1,5 \text{ Torr}$).

1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan ⁴⁰⁾



Tetracyclohexyldisilan wurde entsprechend der Angabe von Mislow et al. durch Erhitzen von Dicyclohexylchlorosilan und Kalium in Cyclohexan hergestellt.

Durch Verlängerung der Reaktionszeit von 2 auf 48 Stunden konnte die Ausbeute von 21,7 % ⁴⁰⁾ auf 77 % gesteigert werden, Fp = 98°C (Lit. ⁴⁰⁾, Fp = 99 - 100°C).

Dichlorisopropylsilan ^{34, 35)}



Zu einer aus 24,3 g (1,00 mol) Magnesiumspänen und 78,5 g (1,00 mol) Isopropylchlorid in 300 ml Diethylether bereiteten Grignard-Lösung wurden bei -76°C vorsichtig 135,5 g (1,00 mol) Trichlorsilan in 100 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden bei der tiefen Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Abdestillieren des Ethers und Ausheizen der Magnesiumsalze (150°C/0,1 mbar) ergab die fraktionierende Destillation zunächst 72,3 g (51 %) Dichlorisopropylsilan, Kp = 96 - 98°C (Lit. ³⁴⁾, Kp = 93,5°C/744,5 Torr). Als 2. Fraktion resultierten 7,8 g (9 %) Chlordiisopropylsilan, Kp = 136 - 137°C (Lit. ³⁵⁾, Kp = 137°C).

3030 Analysenmethoden

Elementaranalysen

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Silicium- und Halogenbestimmungen wurden von den Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmungen

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in abgeschmolzenen Röhrchen mit dem Gerät "Mel-Temp., Laboratory Devices", Cambridge, USA.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden entweder kapillar zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßlinge mit dem Infrarot-Spektrometer IR 4220 der Firma Beckman aufgenommen. Bei der Angabe der Spektren wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach,
vw = sehr schwach

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in dem Bruker Gerät WP 80 bei 80 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten $[\text{D}_1]$ Chloroform, $[\text{D}_6]$ Benzol und $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan, als innerer Standard Tetramethylsilan (TMS). In dem selben Gerät erfolgte auch die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren bei 20,1 MHz. Als Lösungsmittel und innerer Standard wurde $[\text{D}_6]$ Benzol verwendet.

Massenspektroskopie

Für die Aufnahme der Massenspektren stand ein doppel-fokussierendes Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT Typ 212 in Verbindung mit dem Rechnersystem SS 30 zur Verfügung. Die Anregungsenergie betrug im Falle der EI-Spektren 70 eV, bei den CI-Spektren mit Isobutan und Ammoniak als Reaktandgase 6,9 bzw. 4,8 eV.

UV-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden in dem Spektrometer UV 260 der Firma Shimadzu aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Cyclopentan.

Molmassenbestimmung

Die Molmassenbestimmung erfolgte in Cyclohexan mit dem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer, Berlin.

HPLC

Die HPLC-Analysen und präparativen Trennungen wurden mit dem Shimadzu-Gerät LC 4A in Verbindung mit dem UV-Detektor SPD-2AS vorgenommen.

ESR-Spektroskopie

Die ESR-Messungen wurden mit dem ESR-Spektrometer ER-200d der Firma Bruker (Messungen im X-Band) durchgeführt.

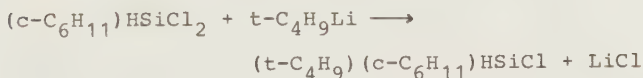
Gilman-Farbtest 69)

Zu 0,5 ml des auf reaktive metallorganische Verbindungen zu prüfenden Reaktionsgemisches wurde 1 ml einer 2-prozentigen Lösung von Michlers Keton in ab-

solutem Benzol gegeben. Dann wurde mit 1 ml Wasser hydrolysiert. Bei Anwesenheit reaktiver metallorganischer Verbindungen führte der anschließende Zusatz einer 2-prozentigen Iodlösung in Eisessig zu einer Blaugrünfärbung.

3100 Darstellung der Dialkylhalogen- und Dialkyl-
 dihalogensilane

tert-Butylchlorcyclohexylsilan



In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wurden zu einer Lösung von 0,56 mol tert-Butyllithium in 350 ml Pentan langsam 101,9 g (0,56 mol) Dichlorcyclohexylsilan in 200 ml Petrolether 40-60°C getropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde das Gemisch noch 6 Stunden bis zum negativen Ausfall des Gilman-Farbtastes ⁶⁹⁾ unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Lithiumsalze wurden abfiltriert und mit 300 ml Petrolether 40-60°C gewaschen. Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte durch fraktionierende Destillation reines tert-Butylchlorcyclohexylsilan erhalten werden.

Ausbeute = 94,8 g (83 %)

Kp (gef.) = 91 - 92°C/20 mbar

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$

$\delta = 1,05 \text{ ppm (s, 9H)}$

$\delta = 1,10 - 1,95 \text{ ppm (m, 11H)}$

$\delta = 4,30 \text{ ppm (s, 1H)}$

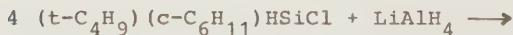
IR-Spektrum (kap., cm^{-1})

2960 s, 2930 vs, 2900 s, 2860 s, 2145 s, 1470 m,
1460 m, 1435 m, 1395 vw, 1365 m, 1175 vw, 1105 w,
1040 vw, 1020 w, 1010 w, 1000 w, 945 vw, 920 vw,
890 m, 855 m, 850 vs, 815 s, 795 vs, 735 w,
610 w, 530 s, 505 w

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
204	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C-C}_6\text{H}_{11})\text{SiHCl}^+$	4
146	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}^+$	10
119	$\text{C}_4\text{H}_8\text{SiCl}^+$	15
105	$\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}^+$	6
93	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}^+$	9
57	C_4H_9^+	100

tert-Butylcyclohexylsilan



Zu einer Suspension von 1,68 g (44,2 mmol) Lithium-aluminiumhydrid in 150 ml Diethylether wurden unter Rühren 36,2 g (177 mmol) tert-Butylchlorcyclohexylsilan getropft. Die Reaktionslösung wurde weitere

12 Stunden unter Rückfluß erhitzt, von den ausgefallenen Salzen abfiltriert und nach Entfernen des Ethers über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute = 21,8 g (73 %)

Kp (gef.) = 64°C/18 mbar

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

δ = 1,00 ppm (s, 9H)

δ = 0,90 - 2,0 ppm (m, 11H)

δ = 3,45 ppm (d, 2H); ²J = 2 Hz

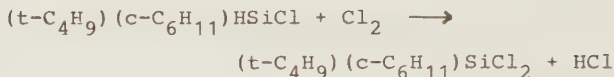
IR-Spektrum (kap., cm⁻¹)

2950 s, 2925 vs, 2895 s, 2850 vs, 2120 vs, 1465 s,
1455 m, 1445 s, 1390 w, 1360 m, 1190 w, 1170 w,
1100 m, 1040 w, 1010 m, 1000 m, 935 vs, 915 m,
890 s, 870 vs, 855 m, 840 vs, 710 vw, 570 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
170	(t-C ₄ H ₉)(c-C ₆ H ₁₁)H ₂ Si ⁺	8
114	(c-C ₆ H ₁₁)H ₃ Si ⁺	14
87	(t-C ₄ H ₉)H ₂ Si ⁺	52
85		40
83	C ₆ H ₁₁ ⁺	24
81		31
59	(CH ₃) ₂ HSi ⁺	52
57	C ₄ H ₉ ⁺	100

tert-Butyldichlorcyclohexylsilan



Durch eine Lösung von 18,0 g (88 mmol) tert-Butylchlorcyclohexylsilan in 200 ml Petrolether 40-60°C wurde bei -40°C bis zum Auftreten einer schwachen Grünfärbung ein trockener Chlorgasstrom geleitet. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur, Entfernen des überschüssigen Chlors und des Lösungsmittels ergab die fraktionierende Vakuumdestillation bei 109 - 110°C/18 mbar das gewünschte tert-Butylchlorcyclohexylsilan.

Ausbeute = 17,2 g (82 %)

Kp (gef.) = 109 - 110°C/18 mbar

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

δ = 1,10 ppm (s, 9H)

δ = 0,95 - 2,05 ppm (m, 11H)

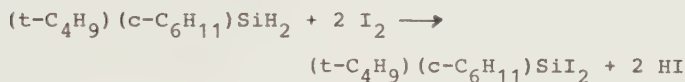
IR-Spektrum (kap., cm⁻¹)

2970 s, 2930 vs, 2900 s, 2850 vs, 1470 s, 1460 s,
1445 s, 1395 w, 1365 s, 1295 vw, 1190 vw, 1170 w,
1100 m, 1075 vw, 1040 w, 1010 m, 1000 m, 940 w,
915 w, 890 m, 850 m, 830 vs, 820 m, 725 vs,
625 s, 560 vs, 540 s, 485 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
238	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})SiCl_2^+$	1
181	$(c-C_6H_{11})SiCl_2^+$	2
153		1
139		2
113	$CH_3SiCl_2^+$	4
99	$HSiCl_2^+$	2
83	$C_6H_{11}^+$	4
57	$C_4H_9^+$	100

tert-Butylcyclohexyldiiodsilan



17,1 g (0,10 mol) tert-Butylcyclohexylsilan und 50,8 g (0,20 mol) Iod wurden in 150 ml Hexan 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Iod wurde mittels Antimonpulver entfernt und die Lösung von den ausgefallenen Feststoffen abdekantiert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 28,7 g (68 %) eines viskosen, zersetzlichen Rückstandes, der laut 1H -NMR-Spektrum und Massenspektrum als tert-Butylcyclohexyldiiodsilan identifiziert wurde.

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

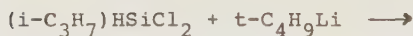
$\delta = 1,05$ ppm (s, 9H)

$\delta = 0,90 - 2,05$ ppm (m, 11H)

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
422	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})SiI_2^+$	9
365	$(c-C_6H_{11})SiI_2^+$	17
295	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})SiI^+$	80
283	$HSiI_2^+$	13
253		14
237		19
213	$(t-C_4H_9)HSiI^+$	42
185	$(CH_3)_2SiI^+$	42
155		13
109		56
81		70
57	$C_4H_9^+$	100

tert-Butylchlorisopropylsilan



68,7 g (0,48 mol) Dichlorisopropylsilan wurden langsam zu einer Lösung von 0,48 mol tert-Butyllithium in 300 ml Pentan getropft und das Reaktionsgemisch nach Abklingen der exothermen Reaktion noch zwei Stunden bis zum negativen Ausfall des Gilman-Farbstestes ⁶⁹⁾ unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Lithiumsalze wurden abfiltriert und mit 300 ml Petrolether 40-60°C gewaschen. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels konnte durch fraktionierende

Destillation bei 151 - 152°C reines tert-Butylchlor-
isopropylsilan erhalten werden.

Ausbeute = 58,9 g (75 %)

Kp (gef.) = 151 - 152°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$

δ = 1,05 ppm (s, 9H)

δ = 0,95 - 1,40 ppm (m, 7H)

δ = 4,35 ppm (s, 1H)

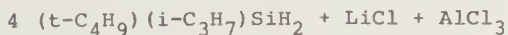
IR-Spektrum (kap., cm^{-1})

2960 vs, 2950 vs, 2935 vs, 2900 s, 2870 vs, 2175 s,
1470 s, 1465 s, 1450 w, 1395 w, 1390 w, 1370 m,
1020 m, 1005 w, 950 w 930 vw, 890 m, 830 vs,
820 vs, 815 s, 805 s, 795 vs, 670 w, 610 m,
530 m, 510 m

Masenspektrum

<u>m/z</u>	<u>versuchte Zuordnung</u>	<u>rel. Intensität in %</u>
164	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{SiHCl}^+$	3
121	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{HSiCl}^+$	1
106	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}^+$	5
93	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}^+$	9
79	$(\text{CH}_3)\text{HSiCl}^+$	23
57	C_4H_9^+	100

tert-Butylisopropylsilan



Entsprechend der Darstellung von tert-Butylcyclohexylsilan wurden zu einer Suspension von 2,90 g (76,3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Diethylether langsam 49,5 g (0,30 mol) tert-Butylchlorisopropylsilan getropft und 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von den ausgefallenen Salzen und Entfernen des Lösungsmittels konnten durch fraktionierende Destillation über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne bei 113 - 114°C 30,6 g (78 %) tert-Butylisopropylsilan erhalten werden.

Ausbeute = 30,6 g (78 %)

Kp (gef.) = 113 - 114°C

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

δ = 1,0 ppm (s, 9H)

δ = 1,1 ppm (entartetes s, 7H)

δ = 3,5 ppm (s, 2H)

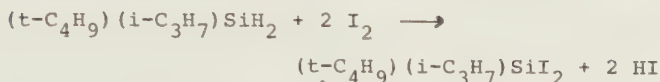
IR-Spektrum (kap., cm⁻¹)

2940 vs, 2890 s, 2860 vs, 2120 vs, 1465 s, 1385 vw,
1360 w, 1260 vw, 1005 s, 930 vs, 880 m, 840 vs,
825 s, 650 w, 580 w

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
130	(t-C ₄ H ₉)(i-C ₃ H ₇)H ₂ Si ⁺	13
87	(t-C ₄ H ₉)H ₂ Si ⁺	27
73	(CH ₃) ₃ Si ⁺	12
57	C ₄ H ₉ ⁺	100

tert-Butyldiiodisopropylsilan



26,1 g (0,20 mol) tert-Butylisopropylsilan wurden zu 102,1 g (0,40 mol) Iod in 300 ml siedendem Hexan getropft und das Reaktionsgemisch weitere 72 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Iod wurde dann mit Antimonpulver entfernt und die Lösung von den ausgefallenen Feststoffen abdekantiert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum resultierten 62 g (81 %) eines zunächst farblosen, sich jedoch schnell braun färbenden, viskosen Rückstandes, der aufgrund des 1H -NMR-Spektrums und des Massenspektrums als tert-Butyldiiodisopropylsilan identifiziert wurde.

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

$\delta = 1,0$ ppm (s, 9H)

$\delta = 0,9 - 1,1$ ppm (m, 7H)

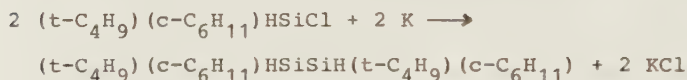
Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
382	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)SiI_2^+$	9
339	$(t-C_4H_9)SiI_2^+$	angedeutet
325	$(i-C_3H_7)SiI_2^+$	2
297	$CH_3SiI_2^+$	6
255	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)SiI^+$	10
213	$(t-C_4H_9)HSiI^+$	4
185	$(CH_3)_2SiI^+$	9

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
171	CH_3HSiI^+	2
155		2
84		64
56		100

3200 Darstellung der Tetraalkyldisilane, Tetraalkyldihalogendisilane und eines Octacyclohexyl-tetrasilans

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetprüher wurden unter schnellem Rühren 7,86 g (0,20 mol) Kalium in 200 ml Cyclohexan geschmolzen. Zu der siedenden Lösung wurden 41,0 g (0,20 mol) tert-Butylchlorocyclohexylsilan in 50 ml Cyclohexan getropft und das Reaktionsgemisch noch eine Nacht lang unter Rückfluß erhitzt. Es wurde vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltriert, der Rückstand mit 200 ml Cyclohexan gewaschen und nach Entfernen des Lösungsmittels die verbleibende klare Flüssigkeit über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute = 27,8 g (82 %)

Kp (gef.) = 124 - 126°C/0,05 mbar

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$

$\delta = 1,2 \text{ ppm (s, 18H)}$

$\delta = 1,1 - 2,2 \text{ ppm (m, 22H)}$

$\delta = 3,5 \text{ ppm (s, 2H)}$

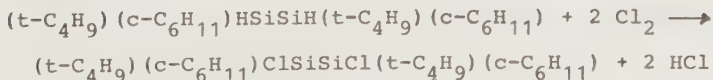
IR-Spektrum (kap., cm^{-1})

2950 s, 2915 vs, 2880 s, 2845 vs, 2070 s, 1460 m,
1440 m, 1385 w, 1360 m, 1260 vw, 1185 vw, 1165 w,
1095 w, 1070 vw, 1040 w, 1010 w, 995 w, 940 vw,
910 vw, 885 w, 850 m, 820 s, 800 s, 780 m,
735 s, 700 w, 580 vw, 505 vw

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
338	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2\text{H}_2^+$ (M^+)	4
282	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2\text{H}_3^+$	13
281	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2\text{H}_2^+$	12
225	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2\text{H}_3^+$	6
199	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}_2\text{H}_3^+$	68
168		20
117	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{Si}_2\text{H}_4^+$	100

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tieftemperatur-Innenthermometer, Rückflußkühler und Magnetrührer wurden 16,9 g (50 mmol) 1,2-Di-

tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan in 100 ml Petrol-
ether 40-60°C vorgelegt und die Lösung im Aceton-
Trockeneisbad auf ca. -60°C gekühlt. Unter schnellem
Rühren wurde dann bis zum Auftreten einer schwachen,
anhaltenden Grünfärbung ein trockener Chlorgasstrom
eingeleitet. Das Kältebad wurde anschließend ent-
fernt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur auf-
getaut und das überschüssige Chlor sowie das Lösungs-
mittel im Vakuum abdestilliert. Durch nachfolgende
Umkristallisation des Rückstandes aus Isopropanol
konnte das reine Produkt in Form farbloser Kristalle
erhalten werden.

Ausbeute = 18,1 g (89 %)

Fp (gef.) = 85 - 86°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{40}Cl_2Si_2$ (407,61)

berechnet: C 58,93 % H 9,89 % Cl 17,40 %

gefunden: C 58,85 % H 9,77 % Cl 17,34 %

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)

δ = 1,15 ppm (s, 18H)

δ = 1,05 - 2,25 ppm (m, 22H)

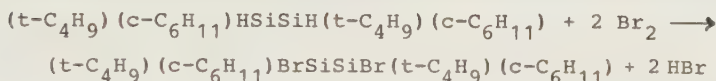
IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

2980 m, 2940 vs, 2900 m, 2860 s, 1460 m, 1450 m,
1395 w, 1365 m, 1325 vw, 1295 vw, 1270 vw, 1200 vw,
1175 w, 1110 w, 1040 w, 1015 w, 1000 w, 945 vw,
920 vw, 900 m, 850 m, 830 s, 820 m, 720 m,
590 m, 525 vs, 500 vs, 450 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
406	$(t-C_4H_9)_2 (c-C_6H_{11})_2 Si_2 Cl_2^+ (M^+)$	4
349	$(t-C_4H_9) (c-C_6H_{11})_2 Si_2 Cl_2^+$	9
267	$(t-C_4H_9) (c-C_6H_{11}) HSi_2 Cl_2^+$	22
202		38
185	$(t-C_4H_9)_2 HSi_2 Cl_2^+$	58
86		100

1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan



Zu einer Lösung von 10,2 g (30 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan in 50 ml Tetrachlormethan wurde bei -40°C eine Lösung von 9,6 g (60 mmol) Brom in 20 ml des gleichen Solvens getropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Umkristallisation des farblosen Rückstandes aus Petrolether 40-60°C ergab reines 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan.

Ausbeute = 11,9 g (80 %)

Fp (gef.) = 123 - 124°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{40}Br_2Si_2$ (496,52)

berechnet: C 48,38 % H 8,12 % Br 32,18 %

gefunden: C 48,35 % H 8,05 % Br 32,35 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

δ = 1,25 ppm (s, 18H)

δ = 1,05 - 2,50 ppm (m, 22H)

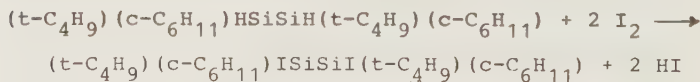
IR-Spektrum (in KBR, cm⁻¹)

2975 s, 2930 vs, 2895 s, 2850 vs, 1460 s, 1445 s,
1390 w, 1365 m, 1320 vw, 1290 vw, 1270 vw, 1200 w,
1185 w, 1170 w, 1105 w, 1075 vw, 1040 w, 1015 m,
1000 m, 940 w, 915 vw, 895 m, 855 m, 825 s,
815 w, 715 m, 585 w, 510 w, 470 s, 460 m,
430 vs, 415 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
496	(t-C ₄ H ₉) ₂ (c-C ₆ H ₁₁) ₂ Si ₂ Br ₂ ⁺ (M ⁺)	4
439	(t-C ₄ H ₉)(c-C ₆ H ₁₁) ₂ Si ₂ Br ₂ ⁺	33
357	(t-C ₄ H ₉)(c-C ₆ H ₁₁)HSi ₂ Br ₂ ⁺	30
275	(t-C ₄ H ₉) ₂ H ₂ Si ₂ Br ₂ ⁺	84
246		71
168		56
137		58
86		100

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilan



Zu 43,7 g (172 mmol) Iod in 300 ml Hexan wurden
29,0 g (86 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-
disilan getropft und anschließend drei Tage lang

unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Iod wurde mit Antimonpulver entfernt, die Lösung von den ausgefallenen Feststoffen abdekantiert und über Al_2O_3 (Fa. Woelm, W200 neutral) filtriert. Durch fraktionierende Kristallisation wurde reines 1,2-Diioddisilan in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute = 36,6 g (72 %)

Fp (gef.) = 144 - 146°C

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Si}_2$ (590,52)

berechnet: C 40,68 % H 6,83 % I 42,98 %

gefunden: C 40,62 % H 6,67 % I 43,15 %

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,29 ; 1,31 ppm (je s, 18H)

δ = 1,00 - 2,75 ppm (m, 22H)

IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

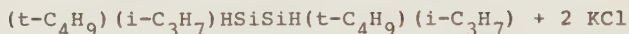
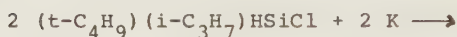
2970 s, 2925 vs, 2890 s, 2850 vs, 1460 s, 1445 s,
1390 m, 1360 s, 1320 vw, 1290 w, 1270 vw, 1190 w,
1170 m, 1105 w, 1070 vw, 1035 m, 1010 m, 1000 m,
940 w, 910 vw, 890 s, 850 m, 820 s, 810 m,
710 w, 580 vw, 510 vw, 470 m, 410 s

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
590	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2\text{I}_2^+$ (M^+)	13
533	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2\text{I}_2^+$	62
451	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{HSi}_2\text{I}_2^+$	51
369	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_2^+$	69

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
327	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_2^+$	23
294		52
253	$\text{CH}_3(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiI}^+$	13
213	$(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{HSiI}^+$	45
185	$(\text{CH}_3)_2\text{SiI}^+$	76
44		100

1,2-Di-tert-butyl-1,2-diisopropyldisilan



12,9 g (0,33 mol) Kalium wurden unter schnellem Rühren in 250 ml Cyclohexan geschmolzen und zu dem siedenden Gemisch dann 54,5 g (0,33 mol) tert-Butylchlorisopropylsilan in 50 ml Cyclohexan getropft und weitere 30 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Kaliumsalze wurden abfiltriert, mehrmals mit Cyclohexan gewaschen und das Lösungsmittel abgetrennt. Aus der nachfolgenden Vakuumdestillation resultierten bei 66 - 67°C/0,3 mbar 32,1 g (75 %) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-diisopropyldisilan.

Ausbeute = 32,1 g (75 %)

Kp (gef.) = 66 - 67°C/0,03 mbar

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

$\delta =$ 1,1 ppm (s, 18H)

$\delta =$ 1,0 - 1,5 ppm (m, 14H)

$\delta =$ 3,6 ppm (s, 2H)

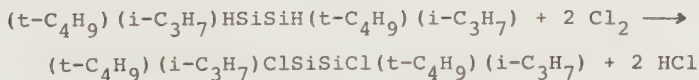
IR-Spektrum (kap., cm⁻¹)

2950 vs, 2940 vs, 2930 vs, 2870 s, 2860 vs, 2080 vs,
1465 s, 1440 w, 1390 w, 1365 m, 1080 w, 1015 m,
940 vw, 920 vw, 890 w, 825 m, 800 s, 735 s

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
258	(t-C ₄ H ₉) ₂ (i-C ₃ H ₇) ₂ Si ₂ H ₂ ⁺ (M ⁺)	4
202	(t-C ₄ H ₉)(i-C ₃ H ₇) ₂ Si ₂ H ₃ ⁺	17
201	(t-C ₄ H ₉)(i-C ₃ H ₇)Si ₂ H ₂ ⁺	10
159	(t-C ₄ H ₉)(i-C ₃ H ₇)Si ₂ H ₃ ⁺	18
117	(t-C ₄ H ₉)Si ₂ H ₄ ⁺	37
103	(i-C ₃ H ₇)Si ₂ H ₄ ⁺	23
101	(i-C ₃ H ₇)Si ₂ H ₂ ⁺	35
87	(i-C ₃ H ₇)(CH ₃)HSi ⁺	32
86	(i-C ₃ H ₇)(CH ₃)Si ⁺	45
85	C ₄ H ₉ Si ⁺	30
73	(i-C ₃ H ₇)H ₂ Si ⁺	97
59	(CH ₃) ₂ HSi ⁺	100

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan



Durch eine auf -78°C gekühlte Lösung von 28,4 g
(0,11 mol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-diisopropyldisilan
in 100 ml Petrolether 40-60°C wurde unter Rühren bis
zum Auftreten einer schwachen, anhaltenden Grünfär-
bung ein trockener Chlorgasstrom geleitet. Nach Ent-

fernen des überschüssigen Chlors und des Lösungsmittels konnte durch Umkristallisation des Rückstandes aus Isopropanol reines 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan in Form farbloser Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute = 31,6 g (88 %)

Fp (gef.) = 59 - 60°C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{32}Cl_2Si_2$ (327,48)

berechnet: C 51,34 % H 9,85 % Cl 21,65 %

gefunden: C 51,20 % H 9,71 % Cl 21,65 %

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)

δ = 1,15 ppm (s, 18H)

δ = 0,95 - 1,55 ppm (m, 14H)

IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

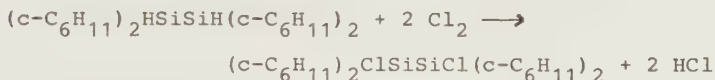
2970 vs, 2950 vs, 2930 vs, 2890 s, 2865 vs, 1470 s,
1460 s, 1390 w, 1380 vw, 1365 m, 1020 s, 1010 w,
1000 vw, 940 w, 925 vw, 885 s, 820 vs, 635 m,
570 m, 500 vs, 450 s

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
326	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_2Si_2Cl_2^+$ (M^+)	5
283	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)Si_2Cl_2^+$	1
269	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_2Si_2Cl_2^+$	18
241	$(t-C_4H_9)_2HSi_2Cl_2^+$	6
227	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)HSi_2Cl_2^+$	8
213	$(i-C_3H_7)_2HSi_2Cl_2^+$	3

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
199	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{HSi}_2\text{Cl}_2^+$	5
185	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}_2^+$	6
162	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}^+$	28
128	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Si}^+$	38
113	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}^+$	55
105	$\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}^+$	19
93	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}^+$	100

1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan



Durch eine im Aceton-Trockeneisbad auf -60°C gekühlte Lösung von 9,4 g (24 mmol) 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan in 100 ml Petrolether $40\text{--}60^\circ\text{C}$ wurde unter Rühren ein trockener Chlorgasstrom geleitet. Nach beendeter Reaktion, erkennbar an einer schwachen, anhaltenden Grünfärbung des Gemisches, wurde das Kältebad entfernt und überschüssiges Chlor und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die Umkristallisation des farblosen Rückstandes aus Isopropanol ergab reines Dichlordisilan.

Ausbeute = 9,7 g (88 %)

Fp (gef.) = $94\text{--}95^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (459,69)

berechnet: C 62,71 % H 9,65 % Cl 15,42 %

gefunden: C 62,62 % H 9,50 % Cl 15,47 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)

$\delta = 0,8 - 2,5 \text{ ppm (m)}$

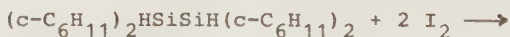
IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

2930 vs, 2845 s, 2820 m, 1450 s, 1325 vw, 1290 vw,
1190 vw, 1170 m, 1105 w, 1090 vw, 1040 w, 1000 m,
910 vw, 890 m, 885 w, 850 m, 820 w, 815 vw,
740 m, 695 w, 520 s, 490 s, 445 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
458	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_4\text{Si}_2\text{Cl}_2^+ (\text{M}^+)$	13
375	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}_2\text{Cl}_2^+$	3
293	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HSi}_2\text{Cl}_2^+$	6
228		100
211	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}_2^+$	9
194		47
147	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{HSiCl}^+$	11
119		11

1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddisilan



Eine Lösung von 13,2 g (52 mmol) Iod in 200 ml Heptan wurde nach Zugabe von 10,1 g (26 mmol) 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan in 50 ml des gleichen Solvens 3 Tage lang auf ca. 70°C erhitzt. Das überschüssige Iod wurde durch Zugabe von Antimonpulver entfernt

und die warme Lösung von den ausgefallenen Feststoffen abdekantiert. Die nachfolgende fraktionierende Kristallisation ergab farblose Kristalle, die als 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddisilan identifiziert wurden.

Ausbeute = 10,9 g (66 %)

Fp (gef.) = 195 - 198°C

Elementaranalyse: $C_{24}H_{44}I_2Si_2$ (642,59)

berechnet: C 44,86 % H 6,90 % I 39,50 %

gefunden: C 45,03 % H 6,88 % I 39,68 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 0,75 - 2,30 ppm (m)

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

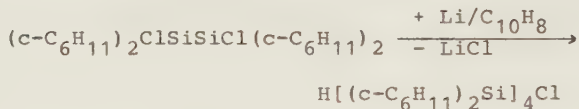
2920 vs, 2845 s, 2820 w, 1440 m, 1320 vw, 1290 vw,
1170 m, 1100 w, 1040 w, 1000 m, 910 vw, 890 w,
850 m, 820 w, 730 w, 690 vw, 450 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
642	$(C-C_6H_{11})_4Si_2I_2^+$ (M^+)	6
559	$(C-C_6H_{11})_3Si_2I_2^+$	3
515	$(C-C_6H_{11})_4Si_2I^+$	41
477	$(C-C_6H_{11})_2HSi_2I_2^+$	29
433	$(C-C_6H_{11})_3HSi_2I^+$	40
395	$(C-C_6H_{11})_2H_2Si_2I_2^+$	52
351	$(C-C_6H_{11})_2H_2Si_2I^+$	44

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
320		62
269	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}_2\text{I}^+$	28
239	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{HSiI}^+$	36
193		50
111		58
81		100

1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan



Zu einer aus 5,6 g (43,8 mmol) Naphthalin und 0,307 g (43,8 mmol) Lithium in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) hergestellten Naphthalin/Lithium-Lösung wurden bei -78°C 10,0 g (21,8 mmol) 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan in 50 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, das THF gegen Petrolether $40-60^\circ\text{C}$ ausgetauscht und das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels und Naphthalins ergab die chromatographische Auftrennung des Rückstandes an einer Kieselgelsäule 60 mit Petrolether $40-60^\circ\text{C}$ als Laufmittel zunächst eine geringe Menge eines Festkörpergemisches, in dem massenspektroskopisch neben 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan, 1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexyltetrasilan und Octacyclohexylcyclotetrasilan auch eine cyclische

Verbindung der Zusammensetzung $C_{48}H_{88}Si_4O_2$ nachweisbar war. Als 2. Fraktion resultierten dann 2,8 g (32 %) 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan als farblose Festsubstanz.

Ausbeute = 2,8 g (32 % bezogen auf das 1,2-Dichlordisilan)

Fp (gef.) = 158 - 160°C

Elementaranalyse: $C_{48}H_{89}ClSi_4$ (814,00)

berechnet: C 70,82 % H 11,02 % Cl 4,36 %

gefunden: C 71,39 % H 10,99 % Cl 4,15 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,0 - 2,5 ppm (m, 88H)

δ = 4,0 ppm (s, 1H)

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

2920 vs, 2840 vs, 2070 m, 1440 vs, 1350 w, 1320 vw,
1290 w, 1265 w, 1190 w, 1170 m, 1095 m, 1070 w,
1040 m, 1000 s, 910 w, 890 m, 850 s, 820 w,
805 w, 760 m, 730 w, 700 m, 510 m

Massenspektrum

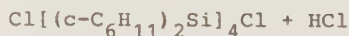
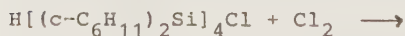
m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
812	$(C-C_6H_{11})_8HSi_4Cl^+$ (M^+)	fehlt
776	$(C-C_6H_{11})_8C_6H_{11}Si_4^+$	2
729	$(C-C_6H_{11})_7HSi_4Cl^+$	1
617	$(C-C_6H_{11})_6Si_3Cl^+$	70
583	$(C-C_6H_{11})_6HSi_3^+$	19

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
535	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_5\text{HSi}_3\text{Cl}^+$	17
501	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_5\text{H}_2\text{Si}_3^+$	13
453	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_4\text{H}_2\text{Si}_3\text{Cl}^+$	14
419	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_4\text{H}_4\text{Si}_3^+$	28
388	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2^+$	86
341	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_2\text{Cl}^+$	27
337	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{H}_4\text{Si}_3^+$	12
306	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_2^+$	100
224	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_2\text{Si}_2^+$	47
193		15

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
811	$\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{Si}_4\text{Cl}^+ \quad (\text{M}^+-\text{H})$	40
777	$\text{C}_{48}\text{H}_{89}\text{Si}_4^+ \quad (\text{M}^+-\text{Cl})$	100

1,4-Dichlorooctacyclohexyltetrasilan



Durch eine Lösung von 2,5 g (3,1 mmol) 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan in 100 ml Petrolether 40-60°C wurde bei -78°C bis zum Auftreten einer schwachen Grünfärbung ein trockener Chlorgasstrom geleitet. Nach beendeter Reaktion wurde der Petrolether im Vakuum entfernt und der resultierende farblose Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute = 2,45 g (94 %)

Fp (gef.) = 217 - 221°C

Elementaranalyse: $C_{48}H_{88}Cl_2Si_4$ (848,44)

berechnet: C 67,95 % H 10,45 % Cl 8,36 %

gefunden: C 67,84 % H 10,26 % Cl 8,27 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,1 - 2,6 ppm (m)

IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

2920 vs, 2845 vs, 1445 s, 1350 w, 1320 vw, 1290 vw,
1265 w, 1190 w, 1170 m, 1095 m, 1045 w, 1040 w,
1025 vw, 1000 m, 910 w, 885 m, 845 s, 820 w,
730 m, 720 vw, 695 m, 510 m, 490 m, 475 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
846	$(C-C_6H_{11})_8Si_4Cl_2^+$ (M^+)	fehlt
811	$(C-C_6H_{11})_8Si_4Cl^+$	angedeutet
763	$(C-C_6H_{11})_7Si_4Cl_2^+$	2
681	$(C-C_6H_{11})_6HSi_4Cl_2^+$	1
617	$(C-C_6H_{11})_6Si_3Cl^+$	90
599	$(C-C_6H_{11})_5H_2Si_4Cl_2^+$	2
535	$(C-C_6H_{11})_5HSi_3Cl^+$	22
517	$(C-C_6H_{11})_4H_3Si_4Cl_2^+$	3
453	$(C-C_6H_{11})_4H_2Si_3Cl^+$	15
435	$(C-C_6H_{11})_3H_4Si_4Cl_2^+$	4
388	$(C-C_6H_{11})_2Si=Si(C-C_6H_{11})_2^+$	65
371	$(C-C_6H_{11})_3H_3Si_3Cl^+$	14

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
353	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_5\text{Si}_4\text{Cl}_2^+$	5
341	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_2\text{Cl}^+$	29
306	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_2^+$	51
289	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_4\text{Si}_3\text{Cl}^+$	18
271	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_6\text{Si}_4\text{Cl}_2^+$	8
259	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}^+$	26
224	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_2\text{Si}_2^+$	53
207	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_5\text{Si}_3\text{Cl}^+$	39
193		26
189		13
177	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_3\text{Si}_2\text{Cl}^+$	51
147	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{HSiCl}^+$	17
112		61
82	$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$	100

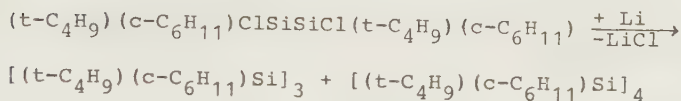
Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
645	$\text{C}_{48}\text{H}_{87}\text{Si}_2\text{Cl}_2^+ \quad (\text{M}^+-\text{H})$	3
811	$\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{Si}_4\text{Cl}^+ \quad (\text{M}^+-\text{Cl})$	100

3300 Bildung von Peralkylcyclooligosilanen

3310 Reduktive Enthaloxygenierung dihalogensubstituierter Silane mit Alkalimetallen

3311 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium



5,0 g (12,3 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan wurden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 171 mg (24,6 mmol) Lithium 18 Stunden lang bis zur vollständigen Umsetzung des Metalls gerührt. Dabei war ein Farbwechsel von gelb über rot nach orange zu beobachten. Nach Austausch des Tetrahydrofurans gegen Petroleumäther 40-60°C, Abfiltration der ausgefallenen Lithiumsalze und Einengen der Lösung kristallisierten 2,1 g (51 % bezogen auf das eingesetzte Dichlordisilan) eines Gemisches aus Cyclotrisilan und Cyclo-tetrasilan.

Elementaranalyse: $C_{30}H_{60}Si_4$ (505,05) bzw.

$C_{40}H_{80}Si_4$ (673,42)

berechnet: C 71,34 % H 11,98 % Si 16,68 %

gefunden: C 71,21 % H 11,86 % Si 16,55 %

Das erhaltene Ringgemisch wurde dann fraktionierend aus Toluol kristallisiert. Zunächst kristallisierten farblose Kristalle des Cyclotetrasilans. Als zweite Fraktion resultierten farblose Kristalle, die nach Sublimation bei 160°C/0,1 mbar als Cyclotrisilan identifiziert wurden.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexyl-cyclotetrasilan

Fp (gef.) = 285 - 290°C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆)

δ = 1,42 ppm (s, 27H)

δ = 1,52 ppm (s, 9H)

δ = 1,00 - 2,50 ppm (m, 44H)

IR-Spektrum (in KBR, cm⁻¹)

2975 m, 2930 vs, 2890 s, 2850 vs, 1465 m, 1455 m, 1445 m, 1390 w, 1360 m, 1350 vw, 1265 vw, 1185 w, 1175 w, 1105 m, 1025 w, 1010 m, 1000 m, 895 w, 855 w, 820 m, 695 w, 590 vw

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
672	(t-C ₄ H ₉) ₄ (c-C ₆ H ₁₁) ₄ Si ₄ ⁺ (M ⁺)	fehlt
615	(t-C ₄ H ₉) ₃ (c-C ₆ H ₁₁) ₄ Si ₄ ⁺	15
559	(t-C ₄ H ₉) ₂ (c-C ₆ H ₁₁) ₄ HSi ₄ ⁺	16
533	(t-C ₄ H ₉) ₃ (c-C ₆ H ₁₁) ₃ HSi ₄ ⁺	13
503	(t-C ₄ H ₉)(c-C ₆ H ₁₁) ₄ H ₂ Si ₄ ⁺	7
477	(t-C ₄ H ₉) ₂ (c-C ₆ H ₁₁) ₃ H ₂ Si ₄ ⁺	53

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
451	$(t-C_4H_9)_3(c-C_6H_{11})_2H_2Si_4^+$	23
421	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})_3H_3Si_4^+$	23
395	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2H_3Si_4^+$	85
369	$(t-C_4H_9)_3(c-C_6H_{11})H_3Si_4^+$	22
339	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})_2H_4Si_4^+$	37
313	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})H_4Si_4^+$	76
257	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})H_5Si_4^+$	38
231	$(t-C_4H_9)_2H_5Si_4^+$	50
189	$(t-C_4H_9)CH_3H_5Si_4^+$	35
175		30
141		32
127	$(c-C_6H_{11})CH_3HSi^+$	33
73	$(CH_3)_3Si^+$	100
59	$(CH_3)_2HSi^+$	70

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
615	$(t-C_4H_9)_3(c-C_6H_{11})_4Si_4^+ (M^+-57)$	100

1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotri- silan

Fp (gef.) = 260 - 265°C

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,31 ppm (s, 9H)

δ = 1,36 ppm (s, 18H)

δ = 1,10 - 2,10 ppm (m, 33H)

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

2970 s, 2920 vs, 2895 s, 2850 vs, 1470 m, 1455 s,
1445 s, 1390 w, 1360 s, 1350 w, 1285 vw, 1185 w,
1165 m, 1100 w, 1040 vw, 1025 vw, 1010 m, 995 s,
940 vw, 895 m, 850 m, 825 s, 815 m, 700 w,
580 vw, 510 vw, 480 vw

Massenspektrum

<u>m/z</u>	<u>versuchte Zuordnung</u>	<u>rel. Intensität in %</u>
504	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}_3^+ (\text{M}^+)$	78
447	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}_3^+$	11
391	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_3^+$	6
365	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HSi}_3^+$	30
340		12
337	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HSi}_2^+$	12
336	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2^+$	8
335	$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{H}_2\text{Si}_3^+$	13
309	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_2\text{Si}_3^+$	21
283	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_2\text{Si}_3^+$	54
277		32
258		22
255		34
254		33
253		28
241		17
227	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_3\text{Si}_3^+$	51
201	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}_3\text{Si}_3^+$	69
173	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}_3\text{Si}_2^+$	60

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
167		53
145		42
141		53
113	$(c-C_6H_{11})_2H_2Si^+$	48
99		54
85		47
73	$(CH_3)_3Si^+$	100
59	$(CH_3)_2HSi^+$	90

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
505	$(t-C_4H_9)_3(c-C_6H_{11})_3Si_3H^+ (MH^+)$	100

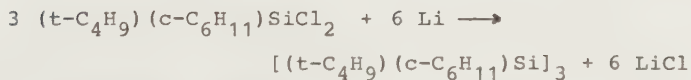
Molmassenbestimmung (osmometrisch, $c-C_6H_{12}$)



berechnet: 505 g mol⁻¹

gefunden: 512 g mol⁻¹

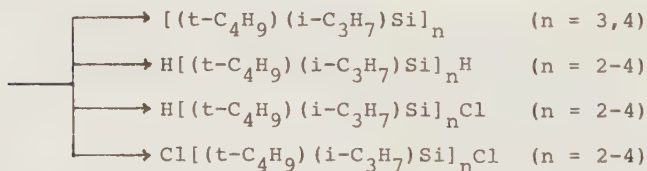
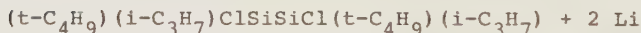
3312 Umsetzung von tert-Butyldichlorcyclohexyl-
silan mit Lithium



10,0 g (41,8 mmol) tert-Butyldichlorcyclohexylsilan und 580 mg (83 mmol) Lithium wurden in 100 ml Tetrahydrofuran 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lithium hatte sich während dieser Zeit unter

Verfärbung der Reaktionslösung von farblos über gelb nach rot umgesetzt. Das Tetrahydrofuran wurde gegen Petrolether 40-60°C ausgetauscht und die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultierte ein fester Rückstand, der neben dem Cyclotri- und Cyclotetrasilan eine Vielzahl acyclischer Polysilane enthielt. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Pentan und nachfolgende fraktionierende Sublimation bei 160°C/0,1 mbar konnten dann 0,63 g (9 %) 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan, das aufgrund seines Schmelzpunktes und der spektroskopischen Daten identifiziert wurde, erhalten werden.

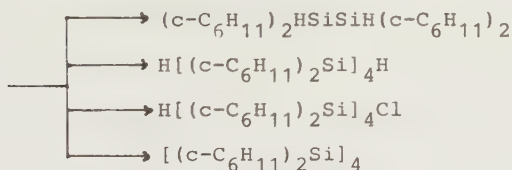
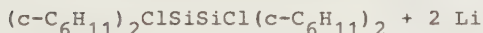
3313 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Lithium



3,5 g (10,7 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan und 150 mg (21,4 mmol) Lithium wurden in 50 ml Tetrahydrofuran 6 Stunden bei Raumtemperatur bis zur Auflösung des Lithiums gerührt. Die zunächst farblose Lösung hatte während der Reaktion eine rote Farbe angenommen. Das Tetra-

hydrofuran wurde gegen Petrolether 40-60°C ausgetauscht und das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Nachfolgende Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln führten in allen Fällen zu Substanzgemischen, in denen massenspektroskopisch neben dem Cyclotri- und Cyclotetrasilan auch acyclische Di-, Tri- und Tetrasilane sowie deren Chlor- und Dichlororderivate nachweisbar waren. Auch durch chromatographische Trennversuche und fraktionierende Sublimation gelang die Isolierung reiner Komponenten nicht.

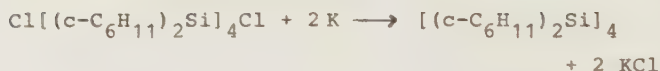
3314 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit Lithium



4,6 g (10,0 mmol) 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan und 139 mg (20,0 mmol) Lithium wurden in 60 ml Tetrahydrofuran (THF) 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Während dieses Zeitraumes erfolgte keine vollständige Auflösung des Metalls, die Lösung wies neben einer starken Trübung nur eine schwache Gelbfärbung auf. Das THF wurde dann gegen Petrolether

40-60°C ausgetauscht, das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und mit 100 ml Petrolether 40-60°C gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene feste Rückstand spektroskopisch untersucht. Neben 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan als Hauptprodukt konnten als weitere Produkte 1,1,2,2,3,3,4,4-Octacyclohexyltetrasilan, 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan, Octacyclohexylcyclotetrasilan sowie cyclische Verbindungen der Zusammensetzung $C_{48}H_{88}OSi_4$ und $C_{48}H_{88}O_2Si_4$ nachgewiesen werden. Eine weitere Auftrennung des Gemisches in reine Komponenten gelang nicht.

3315 Umsetzung von 1,4-Dichloroctacyclohexyltetrasilan mit Kalium



2,0 g (2,4 mmol) 1,4-Dichloroctacyclohexyltetrasilan und 188 mg (4,8 mmol) Kalium wurden in 70 ml Toluol 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Kaliumsalze wurden durch Filtration der noch warmen Lösung abgetrennt. Nach dem Abkühlen und Einengen kristallisierte eine farblose Festsubstanz, die als Octacyclohexylcyclotetrasilan identifiziert wurde.

Ausbeute = 1,67 g (89 %)

Fp (gef.) = 360 - 380°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{48}H_{88}Si_4$ (777,54)

berechnet: C 74,14 % H 11,41 %

gefunden: C 73,94 % H 11,40 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

$\delta = 0,8 - 2,2$ ppm (m)

IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

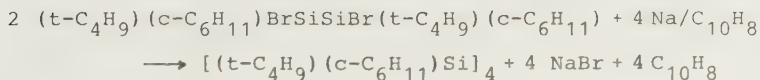
2915 vs, 2840 vs, 1455 vs, 1445 m, 1345 vw, 1260 vw,
1160 w, 1100 m, 1040 w, 1020 vw, 995 m, 840 w,
815 vw, 805 vw, 710 vw

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
776	$(C-C_6H_{11})_8Si_4^+ (M^+)$	93
693	$(C-C_6H_{11})_7Si_4^+$	5
611	$(C-C_6H_{11})_6HSi_4^+$	24
529	$(C-C_6H_{11})_5H_2Si_4^+$	81
447	$(C-C_6H_{11})_4H_3Si_4^+$	100
365	$(C-C_6H_{11})_3H_4Si_4^+$	78
283	$(C-C_6H_{11})_2H_5Si_4^+$	73
201	$(C-C_6H_{11})H_6Si_4^+$	85

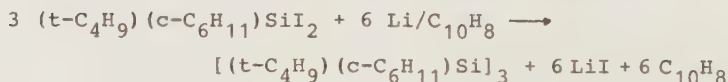
3320 Reduktive Enthalogenisierung dihalogensubstituierter Silane mit Naphthalin/Alkalimetallen

3321 Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan mit Naphthalin/Natrium



Zu einer Suspension von 20,2 mmol Naphthalin/Natrium in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden bei -78°C 5,0 g (10,1 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan in 50 ml THF getropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Tetrahydrofuran und Naphthalin wurden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand über eine Kieselgelsäule 60 mit Petrolether $40-60^{\circ}\text{C}$ als Laufmittel aufgetrennt. Nachfolgende Kristallisation ergab 1,38 g (41 %) einer farblosen Substanz, die aufgrund des Schmelzpunktes und der spektroskopischen Daten als 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan identifiziert wurde.

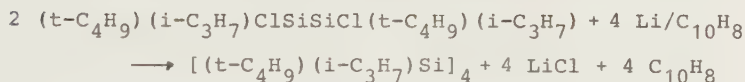
3322 Umsetzung von tert-Butylcyclohexyldiiodsilan mit Naphthalin/Lithium



24,9 g (59 mmol) tert-Butylcyclohexyldiiodsilan in 20 ml Tetrahydrofuran wurden langsam bei -78°C zu einer Suspension aus 15,2 g (119 mmol) Naphthalin und 0,82 g (118 mmol) Lithium in 100 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Petrolether $40-60^{\circ}\text{C}$ und Abdekantieren von dem ausgefallenen Lithiumiodid erfolgte die Auftrennung der Produkte durch Flash-Chromatographie über

eine Kieselgelsäule 60 mit Petrolether 40-60°C als Laufmittel. Mit der Lösungsmittelfront konnten 2,65 g eines Substanzgemisches erhalten werden, das im wesentlichen aus 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan und zu geringen Anteilen aus dessen Oxidationsprodukten ($C_{30}H_{60}O_nSi_3$, $n = 1-3$) bestand. Durch fraktionierende Sublimation konnten bei 160°C/0,1 mbar 1,83 g (18 %) reines Cyclotrisilan isoliert werden.

3323 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan mit Naphthalin/Lithium



Zu einer Naphthalin/Lithium-Lösung aus 3,84 g (30 mmol) Naphthalin und 0,21 g (30 mmol) Lithium in 100 ml Tetrahydrofuran wurde bei -78°C eine Lösung von 4,9 g (15 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan in 50 ml Tetrahydrofuran getropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Austausch des Tetrahydrofurans gegen Petrolether 40-60°C wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert und Naphthalin durch Sublimation entfernt. Die nachfolgende chromatographische Auftrennung des Rückstandes an einer Kieselgelsäule 60 mit Petrolether 40-60°C als Laufmittel lieferte neben wenig 1,2-Di-tert-butyl-1,2-

isopropyldisilan als 2. Fraktion farblose Kristalle, die als 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraiso-propylcyclotetrasilan identifiziert wurden.

Ausbeute = 2,01 g (52 %)

Fp (gef.) = 278 - 285°C

Elementaranalyse: $C_{28}H_{64}Si_4$ (513,15)

berechnet: C 65,53 % H 12,57 %

gefunden: C 65,32 % H 12,34 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,35; 1,38; 1,41; 1,43; 1,46; 1,49; 1,54 (je s, 60H)

δ = 1,62 - 1,83 ppm (m, 4H)

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6)

<u>δ ppm</u>	<u>δ ppm</u>
13,88	24,76
14,80	24,89
15,87	25,47
16,25	26,15
23,89	33,02
24,18	33,63
24,48	38,45

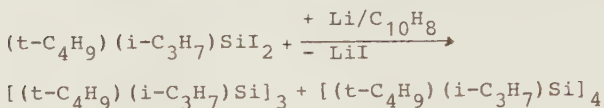
IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

2980 vs, 2960 vs, 2920 vs, 2860 vs, 2710 w, 1465 s,
1455 s, 1390 s, 1380 m, 1360 s, 1190 m, 1165 vw,
1020 s, 1010 m, 1000 m, 935 w, 925 w, 885 s,
820 s, 600 m, 565 w, 440 s

Massenspektrum

<u>m/z</u>	<u>versuchte Zuordnung</u>	<u>rel. Intensität in %</u>
512	$(t-C_4H_9)_4(i-C_3H_7)_4Si_4^+ (M^+)$	2
469	$(t-C_4H_9)_4(i-C_3H_7)_3Si_4^+$	angedeutet
455	$(t-C_4H_9)_3(i-C_3H_7)_4Si_4^+$	13
413	$(t-C_4H_9)_3(i-C_3H_7)_3HSi_4^+$	2
399	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_4HSi_4^+$	20
357	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_3H_2Si_4^+$	10
343	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_4H_2Si_4^+$	38
315	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_3H_3Si_4^+$	4
301	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_3H_3Si_4^+$	21
287	$(i-C_3H_7)_4H_3Si_4^+$	11
259	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_2H_4Si_4^+$	15
217	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)H_5Si_4^+$	9
213		9
185		12
171		16
157		12
141		11
129	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)HSi^+$	23
113		16
101	$(i-C_3H_7)(CH_3)_2Si^+$	30
73	$(CH_3)_3Si^+$	100
59	$(CH_3)_2HSi^+$	43

3324 Umsetzung von tert-Butyldiiodisopropylsilan
mit Naphthalin/Lithium



42,1 g (0,11 mol) tert-Butyldiiodisopropylsilan in 100 ml Tetrahydrofuran wurden bei -78°C zu einer Suspension von 0,22 mol Naphthalin/Lithium in 200 ml Tetrahydrofuran getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden bei der tiefen Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Austausch des Tetrahydrofurans gegen Petrol-ether 40-60°C, Abdekantieren der Lösung vom ausgefallenen Lithiumiodid und Entfernen des Naphthalins wurde der Rückstand durch Flash-Chromatographie über eine Kieselgelsäule 60 mit n-Pentan als Laufmittel aufgetrennt. Mit der Lösungsmittelfront wurde eine Fraktion erhalten, aus der durch Einengen auf ca. 50 ml 0,69 g (5 % bezogen auf das Diiodsilan) 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan kristallisiert werden konnten. Der nach Abdestillieren des Pentans verbleibende feste Rückstand von 3,2 g wurde dann einer vorsichtigen fraktionierenden Sublimation unterworfen. Bei 120°C/0,1 mbar sublimierten 0,95 g (7 %) einer farblosen Substanz, die aufgrund der spektroskopischen Daten als 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-triisopropylcyclotrisilan, verunreinigt mit

geringen Mengen der cyclischen Siloxane $C_{21}H_{48}O_nSi_3$
(n = 1-3), identifiziert wurde.

1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-triisopropylcyclotrisilan

Fp (gef.) = 215 - 225°C

Elementaranalyse: $C_{21}H_{48}Si_3$ (384,86)

berechnet: C 65,53 % H 12,57 %

gefunden: C 63,77 % H 11,98 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,27 ppm (s, 9H)

δ = 1,33 ppm (s, 18H)

δ = 1,20 - 1,50 ppm (m, 21H)

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

2970 vs, 2950 vs, 2930 vs, 2880 vs, 2860 vs, 1470 s,
1460 s, 1385 w, 1360 s, 1260 vw, 1185 w, 1015 s,
1000 m, 990 m, 950 vw, 940 vw, 880 m, 815 s,
615 w, 605 w, 560 vw

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
384	$(t-C_4H_9)_3(i-C_3H_7)_3Si_3^+$ (M^+)	82
341	$(t-C_4H_9)_3(i-C_3H_7)_2Si_3^+$	angedeutet
327	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_3Si_3^+$	4
285	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_2HSi_3^+$	4
271	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_3HSi_3^+$	7
243	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_2H_2Si_3^+$	4
229	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_2H_2Si_3^+$	9

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
201	$(t-C_4H_9)_2H_3Si_3^+$	10
187	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)H_3Si_3^+$	16
129	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)HSi^+$	24
101	$(i-C_3H_7)(CH_3)_2Si^+$	44
73	$(CH_3)_3Si^+$	100

Massenspektrum (CI, Ammoniak)

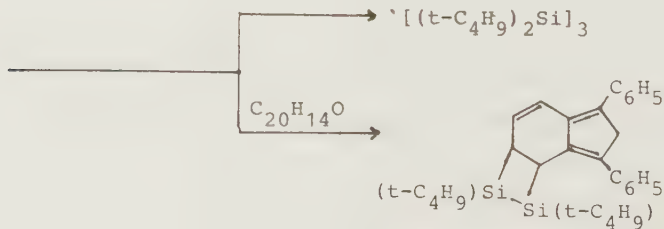
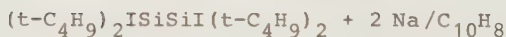
m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
402	$C_{21}H_{52}NSi_3^+ \cdot (MNH_4^+)$	100

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
385	$C_{21}H_{49}Si_3^+ \quad (MH^+)$	66
384	$C_{21}H_{48}Si_3^+ \quad (M^+)$	100
383	$C_{21}H_{47}Si_3^+ \quad (M^+-H)$	6

3400 Reduktive Enthalo-genierung der Tetraalkyldihalo-
gendisilane in Gegenwart von Abfangreagenzien

3410 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-
diioddissilan mit Naphthalin/Natrium und 1,3-
Diphenylisobenzofuran



Zu einer frisch bereiteten Naphthalin/Natrium-Lösung von 6,40 g (50 mmol) Naphthalin und 1,15 g (50 mmol) Natrium in 80 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde bei -78°C eine Lösung von 13,45 g (25,0 mmol) 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan in 50 ml THF getropft und 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 3,38 g (12,5 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran wurde das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das THF wurde gegen Hexan ausgetauscht, die ausgefallenen Lithiumsalze abfiltriert und der nach dem Abtrennen des Lösungsmittels und des Naphthalins resultierende Rückstand chromatographisch über eine Kieselgelsäule 60 mit Hexan/Dichlorethan im Verhältnis 10:1 aufgetrennt. Neben 1,1,2,2-Tetra-tert-butyldisilan und unumgesetzter Ausgangsverbindung wurden zunächst 240 mg (4 %) einer schwach gelb gefärbten, kristallinen Verbindung erhalten, die anhand der spektroskopischen Daten ¹⁶⁾ als Hexa-tert-butylcyclotrisilan identifiziert wurde. Als weitere Fraktion resultierten dann farblose Kristalle, die sich nach Umkristallisation aus Pentan als [2+2]-Cycloaddukt des Tetra-tert-butyldisilens mit dem 1,3-Diphenylisobenzofuran erwiesen.

Ausbeute = 1,2 g (9 %)

Fp (gef.) = $214 - 216^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse: $C_{36}H_{50}Si_2O$ (554,94)

berechnet: C 77,91 % H 9,08 % Si 10,12 %

gefunden: C 77,77 % H 8,93 % Si 10,23 %

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)

δ = 1,01 ppm (s, 9H)

δ = 1,02 ppm (s, 9H)

δ = 1,27 ppm (s, 9H)

δ = 1,31 ppm (s, 9H)

δ = 3,10 ppm (ddd, 1H)

δ = 3,60 ppm (d, 1H)

δ = 6,08 ppm (dd, 1H)

δ = 6,75 ppm (dd, 1H)

δ = 7,23 - 7,77 ppm (m, 10H)

IR-Spektrum (in KBr, cm^{-1})

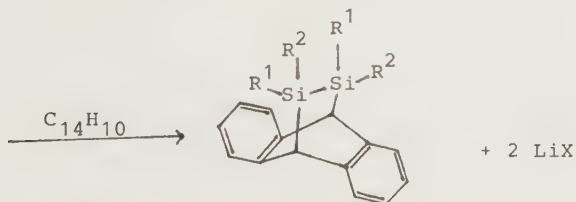
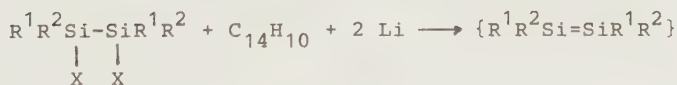
3085 vw, 3060 vw, 3040 vw, 3020 w, 2990 m, 2980 m,
2935 s, 2890 s, 2860 vs, 1630 vw, 1600 m, 1580 vw,
1490 s, 1470 m, 1445 m, 1390 w, 1365 m, 1265 vw,
1190 w, 1125 w, 1105 w, 1070 m, 1055 m, 975 w,
940 vw, 910 w, 860 m, 820 s, 775 vs, 760 w,
720 w, 700 vs, 690 w, 660 w, 640 vw, 590 w,
580 w

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
554	$(t-C_4H_9)_4Si_2(C_{20}H_{14}O)^+ \{M^+\}$	2
497	$(t-C_4H_9)_3Si_2(C_{20}H_{14}O)^+$	7
441	$(t-C_4H_9)_2HSi_2(C_{20}H_{14}O)^+$	1

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
412	$(t-C_4H_9)_2Si(C_{20}H_{14}O)^+$	3
355	$(t-C_4H_9)Si(C_{20}H_{14}O)^+$	3
284	$(t-C_4H_9)_2Si=Si(t-C_4H_9)_2^+$	47
270	$C_{20}H_{14}O^+$	14
228	$(t-C_4H_9)_3HSi_2^+$	42
172	$(t-C_4H_9)_2H_2Si_2^+$	43
139		45
129		46
127		80
73	$(CH_3)_3Si^+$	100
59	$(CH_3)_2HSi^+$	55

3420 Umsetzungen von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium



$X = Cl, I; R^1 = t-C_4H_9, R^2 = c-C_6H_{11}$

2,3 g (13 mmol) Anthracen und 0,17 g (25 mmol) frisch geschnittenes Lithium wurden in 50 ml Dimethoxyethan (DME) 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser frisch bereiteten Anthracen/Lithium-Lösung wurde dann eine Suspension, bestehend aus 2,50 g (6,2 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und 20 ml DME, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 16 Stunden gerührt und anschließend das DME gegen Petrolether 40-60°C ausgetauscht. Nach Abfiltrieren von den ausgefallenen Salzen und Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die chromatographische Auftrennung des verbleibenden Rückstandes über eine Kieselgelsäule 60 mit Petrolether 40-60°C als Laufmittel. Neben unumgesetzter Ausgangsverbindung und 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan konnte das 2,3:5,6-Dibenzo-7,8-di-tert-butyl-7,8-dicyclohexyl-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Ausbeute = 0,56 g (18 %)

Fp (gef.) = 291 - 293°C

Die analoge Umsetzung von 3,00 g (5 mmol) des 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-diioddisilans mit einer aus 1,8 g (10,1 mmol) Anthracen und 0,13 g (19 mmol) Lithium bereiteten Anthracen/Lithium-Lösung erbrachte nach der chromatographischen Auftrennung 0,35 g (13 %) der bicyclischen Verbindung.

Elementaranalyse: $C_{34}H_{50}Si_2$ (514,94)

berechnet: C 79,30 % H 9,79 %

gefunden: C 79,18 % H 9,62 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 0,80 ppm (s, 18H)

δ = 0,75 - 2,40 ppm (m, 22H)

δ = 4,15 ppm (s, 2H)

δ = 6,80 - 7,30 ppm (m, 8H)

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

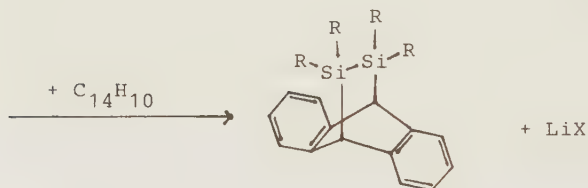
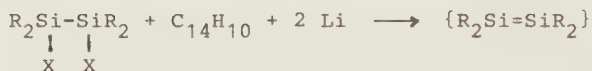
3030 vw, 3005 vw, 2960 m, 2920 vs, 2850 vs, 1480 w,
1465 s, 1450 m, 1390 w, 1360 m 1340 w, 1280 vw,
1270 vw, 1260 w, 1240 m, 1210 w, 1170 w, 1110 m,
1080 m, 1070 m, 1040 w, 1000 w, 900 w, 865 w,
850 m, 835 m, 815 w, 800 w, 790 vs, 760 vs,
755 m, 745 w, 705 w, 600 w, 540 w, 490 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
514	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2Si_2C_{14}H_{10}^+ (M^+)$	8
457	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})_2Si_2C_{14}H_{10}^+$	32
375	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})HSi_2C_{14}H_{10}^+$	22
336	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2Si_2^+$	60
293	$(t-C_4H_9)H_2Si_2C_{14}H_{10}^+$	39
254	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})HSi_2^+$	88
198	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})H_2Si_2^+$	41
178	$C_{14}H_{10}^+$	48
172	$(t-C_4H_9)_2H_2Si_2^+$	100

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
116	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}_2^+$	60
73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$	82
59	$(\text{CH}_3)_2\text{HSi}^+$	19

3430 Umsetzungen von 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan und 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddisilan mit Anthracen/Lithium



X = Cl, I; R = $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$

Entsprechend der Synthese des 7,8-Di-tert-butyl-7,8-dicyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo-[2.2.2]octa-2,5-diens wurden 2,6 g (15 mmol) Anthracen, 0,20 g (29 mmol) Lithium und 3,4 g (7,4 mmol) 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan in 70 ml DME umgesetzt. Nach Austausch des DME gegen Petrolether 40-60°C und Abtrennen der ausgefallenen Salze lieferte die chromatographische Auftrennung des Rückstandes über eine Kieselgelsäule 60 mit Petrolether 40-60°C/Isopropanol im Verhältnis 20:1 als Laufmittel unumgesetztes 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan und als weitere Frak-

tion farblose Kristalle des gewünschten 7,7,8,8-Tetracyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo-[2.2.2]octa-2,5-diens.

Ausbeute = 1,4 g (33 %)

Fp (gef.) = 245 - 247°C

Analog wurden aus 2,6 g (4 mmol) des 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-diioddisilans mit 1,4 g (7,9 mmol) Anthracen und 0,10 g (14,4 mmol) Lithium 0,6 g (26 %) der bicyclischen Verbindung erhalten.

Elementaranalyse: $C_{38}H_{54}Si_2$ (567,02)

berechnet: C 80,49 % H 9,60 %

gefunden: C 80,37 % H 9,47 %

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)

δ = 0,5 - 2,2 ppm (m, 44H)

δ = 4,2 ppm (s, 2H)

δ = 6,8 - 7,2 ppm (m, 8H)

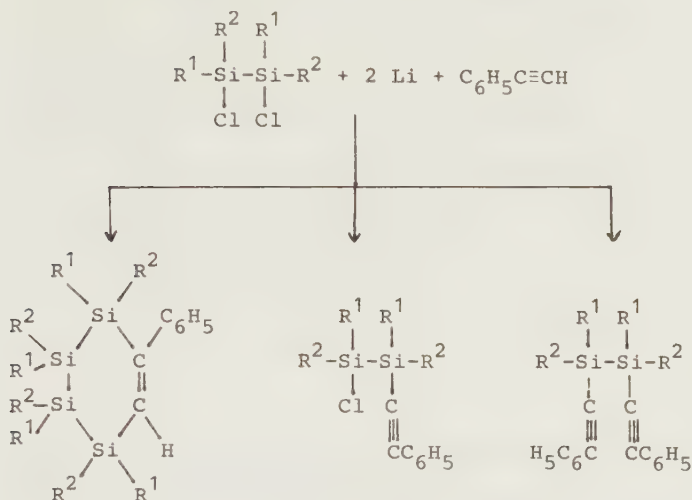
IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

3060 w, 3010 w, 2910 vs, 2845 vs, 1400 w, 1465 s,
1445 s, 1350 w, 1285 vw, 1265 vw, 1240 m, 1210 w,
1170 w, 1115 m, 1070 m, 1040 w, 1030 vw, 1000 m,
915 vw, 895 m, 860 w, 845 m, 835 w, 800 w,
785 s, 760 s, 730 w, 630 w, 550 m, 485 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
566	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_4\text{Si}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+ (\text{M}^+)$	26
483	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$	1
401	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HSi}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$	3
388	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2^+$	100
319	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_2\text{Si}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$	3
306	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_2^+$	40
237	$\text{H}_3\text{Si}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$	22
224	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_2\text{Si}_2^+$	59
193		20
178	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$	9
142	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_3\text{Si}_2^+$	17

3440 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-
1,2-dicyclohexyldisilan mit Lithium und
Phenylacetylen



Zu einer Lösung von 3,0 g (7,4 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan und 0,10 g (14,4 mmol) Lithium in 50 ml Tetrahydrofuran wurden, nachdem das Lithium in ca. 5 Stunden abreagiert hatte, 0,75 g (7,4 mmol) Phenylacetylen in 20 ml Tetrahydrofuran getropft und das Gemisch weitere 12 Stunden bei 20°C gerührt. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Petrolether 40-60°C und Abtrennung des Lithiumchlorids wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Petrolether

40-60°C als Laufmittel aufgetrennt. Neben 0,2 g (8 %) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan resultierten als 2. Fraktion 0,39 g (14 %) einer farblosen, kristallinen Verbindung, die nach der Umkristallisation aus Isopropanol/Pentan als 3,4,5,6-Tetra-tert-butyl-3,4,5,6-tetracyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1 identifiziert wurde. Nach wenig 1,2-Di-tert-butyl-1-chlor-1,2-dicyclohexyl-2-(phenylethynyl)disilan, das massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, konnten als 4. Fraktion 0,89 g (21 %) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilan in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

3,4,5,6-Tetra-tert-butyl-3,4,5,6-tetracyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1

Ausbeute = 0,39 g (14 %)

Fp (gef.) = 245 - 250°C

Elementaranalyse: $C_{48}H_{86}Si_4$ (775,55)

berechnet: C 74,34 % H 11,18 %

gefunden: C 74,12 % H 11,17 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,38; 1,41; 1,46 ppm (je s, 36H)

δ = 1,20 - 2,40 ppm (m, 44H)

δ = 6,90 ppm (s, 1H)

δ = 7,10 - 7,60 ppm (m, 5H)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (c-C}_6\text{D}_{12}\text{)}$

$\delta = 1,25; 1,30; 1,34 \text{ ppm (je s, 36H)}$

$\delta = 1,00 - 2,40 \text{ ppm (m, 44H)}$

$\delta = 6,95 \text{ ppm (s, 1H)}$

$\delta = 7,10 - 7,40 \text{ ppm (m, 5H)}$

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (C}_6\text{D}_6\text{)}$

<u>$\delta \text{ ppm}$</u>	<u>$\delta \text{ ppm}$</u>
24,94	33,49
27,23	34,42
28,54	35,15
29,65	126,20
30,03	139,88
32,69	145,01

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

3055 vw, 3020 vw, 2970 m, 2920 vs, 2850 vs, 1595 vw,
 1565 vw, 1490 w, 1470 w, 1460 m, 1445 s, 1390 w,
 1360 m, 1350 vw, 1290 vw, 1265 vw, 1185 vw, 1170 w,
 1100 w, 1070 vw, 1040 vw, 1010 w, 1000 s, 980 vw,
 940 vw, 915 vw, 895 m, 850 w, 820 m, 760 w,
 740 s, 695 m

Massenspektrum

<u>m/z</u>	<u>versuchte Zuordnung</u>	<u>rel. Intensität in %</u>
774	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_4\text{Si}_4(\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	fehlt
718	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_4\text{HSi}_4(\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	2
661	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_4\text{HSi}_4(\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	31
579	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{H}_2\text{Si}_4(\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	18

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
497	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2H_3Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	22
415	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})H_4Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	19
337	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2HSi_2^+$	58
333	$(t-C_4H_9)_2H_5Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	22
255	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})H_2Si_2^+$	73
199	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})H_3Si_2^+$	34
173	$(t-C_4H_9)_2H_3Si_2^+$	100
131		60
73	$(CH_3)_3Si^+$	71
59	$(CH_3)_2HSi^+$	65

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
775	$(t-C_4H_9)_4(c-C_6H_{11})_4Si_4(HC_2C_6H_5)H^+(MH^+)$	77
439	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2Si_2(HC_2C_6H_5)H^+$	44
337	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2Si_2H^+$	100

1,2-Di-tert-butyl-1-chlor-1,2-dicyclohexyl-2-(phenylethynyl)disilan

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung
472	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$
415	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})_2Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$
389	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$
359	$(c-C_6H_{11})_2HSi_2Cl(C_2C_6H_5)^+$
333	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_9)HSi_2Cl(C_2C_6H_5)^+$
251	$(t-C_4H_9)H_2Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$

1,2-Di-tert-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-bis(phenyl-ethynyl)disilan

Ausbeute = 0,89 g (21 %)

Fp (gef.) = 155°C

Elementaranalyse: C₃₆H₅₀Si₂ (538,96)

berechnet: C 80,22 % H 9,35 %

gefunden: C 80,11 % H 9,26 %

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆)

δ = 1,45 ppm (s, 18H)

δ = 1,00 - 2,80 ppm (m, 22H)

δ = 6,80 - 7,05 ppm (m, 6H)

δ = 7,35 - 7,60 ppm (m, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆)

δ ppm	δ ppm
21,72	93,18
27,30	110,68
28,28	124,31
29,25	128,60
30,01	132,09
30,52	

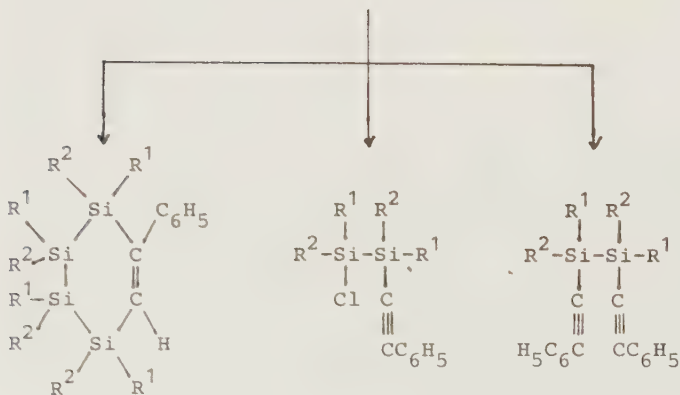
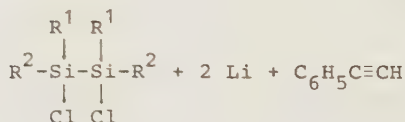
IR-Spektrum (in KBR, cm⁻¹)

3080 vw, 3060 vw, 3040 vw, 2970 s, 2930 s, 2850 s,
 2160 s, 1595 w, 1570 vw, 1490 m, 1470 m, 1460 m,
 1445 s, 1390 w, 1360 w, 1220 m, 1170 w, 1100 w,
 1070 m, 1030 m, 1010 m, 1000 m, 940 w, 920 m,
 900 m, 855 m, 840 s, 830 s, 765 vs, 710 m,
 700 s, 630 m, 540 m, 460 m, 430 m, 420 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
538	$(t-C_4H_9)_2(c-C_6H_{11})_2Si_2(C_2C_6H_5)_2^+$	46
481	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})_2Si_2(C_2C_6H_5)_2^+$	14
399	$(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})HSi_2(C_2C_6H_5)_2^+$	71
343	$(c-C_6H_{11})_2Si_2(C_2C_6H_5)_2^+$	17
317	$(t-C_4H_9)_2Si_2(C_2C_6H_5)_2^+$	100
261	$H_3Si_2(C_2C_6H_5)_2^+$	18
187	$(t-C_4H_9)HSi(C_2C_6H_5)^+$	26
159	$(CH_3)_2Si(C_2C_6H_5)^+$	75
145	$(CH_3)HSi(C_2C_6H_5)^+$	72

3450 Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-
1,2-diisopropyldisilan mit Lithium und Phenyl-
acetylen



$R^1 = t-C_4H_9$, $R^2 = i-C_3H_7$

5,0 g (15,3 mmol) 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan und 0,22 g (31,0 mmol) Lithium wurden in 50 ml Tetrahydrofuran 4 Stunden bis zur vollständigen Umsetzung des Lithiums gerührt und dann mit 1,6 g (15,7 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 12 Stunden, nachfolgendem Austausch des Lösungsmittels gegen Pentan und Abfiltrieren der ausgefallenen Lithiumsalze erfolgte die chromatographische Auftrennung auf einer Kieselgelsäule 60 mit Petrolether 40-60°C als Laufmittel. Es wurden 4 Fraktionen erhalten.

Fraktion 1: Diese Fraktion bestand aus einem nicht weiter auftrennbaren Feststoffgemisch, in dem massenspektroskopisch das Disilan, Tetrasilan und Cyclotetrasilan nachweisbar waren.

Fraktion 2: Es wurden geringe Mengen eines farblosen, zersetzlichen Feststoffes erhalten, der aufgrund der Massenspektren und einer fehlenden Si-H-Bande im IR-Spektrum als 3,4,5,6-Tetra-tert-butyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetraisopropyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1 identifiziert wurde.

Fp (gef.) = 185 - 187°C (Zers.)

Elementaranalyse: $C_{36}H_{70}Si_4$ (615,28)

berechnet: C 70,27 % H 11,47 %

gefunden: C 66,73 % H 10,87 %

Die Abweichung der gefundenen Werte dürfte auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß sich das Tetrasilacyclohexen sehr leicht unter Abspaltung von Phenylacetylen und Rückbildung des Cyclotetrasilans zersetzt.

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 0,90 - 1,90 ppm (64H)

δ = 6,85 ppm (s, 1H)

δ = 7,15 - 7,60 ppm (m, 5H)

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

3060 vw, 3020 vw, 2950 vs, 2920 s, 2880 vs, 2860 vs,
1590 vw, 1570 vw, 1490 w, 1460 m, 1390 w, 1380 vw,
1360 m, 1265 w, 1185 w, 1105 w, 1070 w, 1020 m,
1000 m, 940 vw, 925 vw, 885 m, 820 s, 760 w,
735 s, 700 m, 610 w

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
614	$(t-C_4H_9)_4(i-C_3H_7)_4Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	fehlt
558	$(t-C_4H_9)_3(i-C_3H_7)_4HSi_4(HC_2C_6H_5)^+$	7
515	$(t-C_4H_9)_3(i-C_3H_7)_3HSi_4(HC_2C_6H_5)^+$	3
501	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_4HSi_4(HC_2C_6H_5)^+$	41
459	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_3H_2Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	4
445	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_4H_2Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	3

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
403	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_3H_3Si_4(HC_2C_6H_5)^+$	3
329		6
287		8
245		7
145		17
129	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)HSi^+$	20
101	$(i-C_3H_7)(CH_3)_2Si^+$	33
73	$(CH_3)_3Si^+$	100

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
615	$C_{36}H_{71}Si_4^+ (MH^+)$	100

Fraktion 3: Nach Entfernen des Lösungsmittels resultierte wenig 1,2-Di-tert-butyl-1-chlor-2-phenylethynyl-1,2-diisopropyldisilan.

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
392	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_2Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$	38
349	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$	2
335	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_2Si_2Cl(C_2C_6H_5)^+$	2
293	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)HSi_2Cl(C_2C_6H_5)^+$	8
279	$(i-C_3H_7)_2HSi_2Cl(C_2C_6H_5)^+$	12
229	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)Si(C_2C_6H_5)^+$	19
187	$(t-C_4H_9)HSi(C_2C_6H_5)^+$	26
163	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)SiCl^+$	8
159		100

Fraktion 4: 1,2-Di-tert-butyl-1,2-bis(phenylethynyl)-
1,2-diisopropyldisilan

Ausbeute = 0,98 g (14 %)

Fp (gef.) = 103 - 104°C

Elementaranalyse: $C_{30}H_{42}Si_2$ (458,82)

berechnet: C 78,53 % H 9,23 %

gefunden: C 78,42 % H 9,25 %

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ = 1,35 - 1,65 ppm (32H)

δ = 6,85 - 7,05 ppm (m, 6H)

δ = 7,35 - 7,60 ppm (m, 4H)

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6)

<u>δ ppm</u>	<u>δ ppm</u>
15,00	29,77
15,60	93,23
20,01	110,33
20,47	124,12
20,76	128,47
21,54	131,94
29,42	

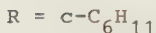
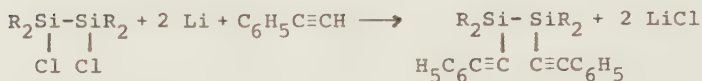
IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

3080 w, 3060 w, 3030 vw, 3020 vw, 2970 s, 2950 s,
 2930 s, 2890 m, 2165 vs, 1595 m, 1570 w, 1490 s,
 1470 m, 1460 m, 1440 m, 1395 w, 1385 vw, 1365 w,
 1220 m, 1080 w, 1035 m, 1025 m, 1000 w, 920 w,
 895 m, 835 vs, 765 vs, 700 s, 640 s, 540 m,
 470 m, 440 m

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
458	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	57
415	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	4
401	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	36
359	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{HSi}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	12
345	$(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{HSi}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	17
317	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{H}_2\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	9
303	$(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{H}_2\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	12
257	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	10
245	$(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{H}_2\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	18
229	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{Si}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	7
159	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	100
145	$(\text{CH}_3)\text{HSi}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	46
129	$(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{HSi}^+$	31
73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$	62

3460 Umsetzung von 1,2-Dichlortetracyclohexyldi-
silan mit Lithium und Phenylacetylen



5,0 g (11 mmol) 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan und 0,15 g (21,6 mmol) Lithium wurden in 50 ml Tetrahydrofuran 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da während dieser Zeit keine vollständige Umsetzung des Lithiums erfolgt war, wurden 1,1 g (11 mmol) Phenylacetylen zugegeben und die Reaktionszeit um weitere 5 Stunden bis zur Auflösung des Metalls verlängert. Die in Analogie zur Umsetzung von 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan durchgeführte Aufarbeitung ergab nach der säulenchromatographischen Trennung neben wenig 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan als weiteres Produkt 2,04 g (32 %) 1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilan in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute = 2,04 g (32 %)

Fp (gef.) = 174°C

Elementaranalyse: C₃₆H₅₀Si₂ (538,96)

berechnet: C 81,29 % H 9,21 %

gefunden: C 81,22 % H 9,26 %

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

$\delta = 1,00 - 2,50$ ppm (m, 44H)

$\delta = 6,80 - 7,10$ ppm (m, 6H)

$\delta = 7,30 - 7,70$ ppm (m, 4H)

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6)

δ ppm	δ ppm
25,71	91,80
27,22	110,61
28,83	124,27
29,38	128,54
29,95	132,14

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

3090 vw, 3060 vw, 3020 vw, 2930 vs, 2860 vs, 2185 m,
 1595 w, 1575 vw, 1490 m, 1450 s, 1330 vw, 1300 vw,
 1220 w, 1175 w, 1110 w, 1080 w, 1050 w, 1035 w,
 1010 m, 920 w, 900 m, 855 w, 840 s, 835 w,
 795 vs, 740 w, 700 vs, 620 w, 540 m, 455 w

Massenspektrum

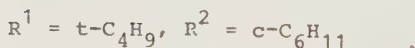
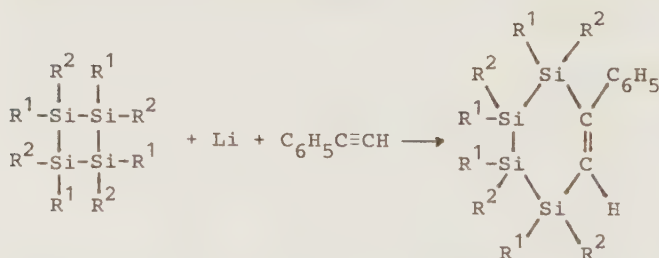
m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
590	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_4\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+ (\text{M}^+)$	25
508	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_3\text{HSi}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	7
507	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	11
425	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{HSi}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	52
343	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	100
261	$\text{H}_3\text{Si}_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	89
159	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$	28

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
131		42
129		31
81		25

Die analog durchgeführte Enthaloxygenierung von 10,0 g (21,8 mmol) 1,2-Dichlortetracyclohexyldisilan mit einer Naphthalin/Lithium-Suspension aus 5,6 g (43,8 mmol) Naphthalin und 0,3 g (43,8 mmol) Lithium bei -78°C ergab nach Zugabe von 2,2 g (21,6 mmol) Phenylacetylen und nachfolgender Aufarbeitung als Hauptprodukt 4,1 g (46 %) 1-Chlor-1,1,2,2,3,3,4,4-octacyclohexyltetrasilan.

3500 Umsetzung einiger Cyclotetrasilane mit
Lithium und Phenylacetylen

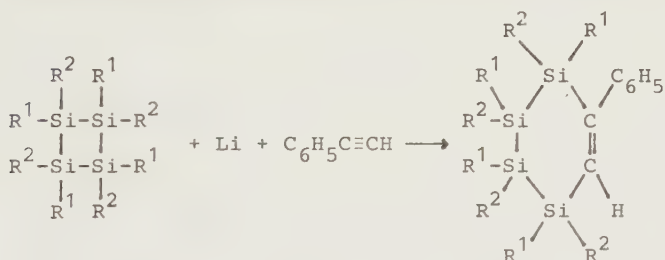
Umsetzung von 1,2,3,4,-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-
tetracyclohexylcyclotetrasilan



0,940 g (1,4 mmol) 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan und 0,010 g (1,4 mmol)

Lithium wurden in 20 ml Tetrahydrofuran nach Zugabe von 0,140 g (1,4 mmol) Phenylacetylen 12 Stunden bis zur Auflösung des Lithiums gerührt. Nach Entfernen des Tetrahydrofurans erfolgte die Auftrennung des Rückstandes durch präparative HPLC über eine Polygosil-Säule 60 mit n-Heptan als Elutionsmittel. In den erhaltenen Fraktionen konnte durch Vergleich mit den vorliegenden Reinsubstanzen neben unumgesetztem Cyclotetrasilan als Produkt 3,4,5,6-Tetra-tert-butyl-3,4,5,6-tetracyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1 nachgewiesen werden.

Umsetzung von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotrisilan

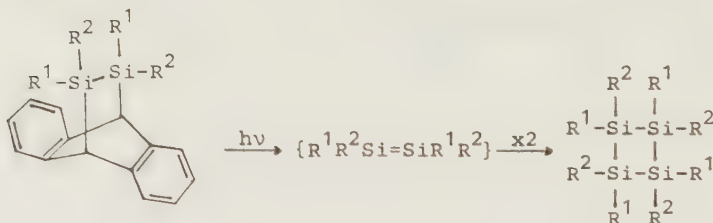


0,720 g (1,4 mmol) 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan, 0,010 g (1,4 mmol) Lithium und 0,140 g (1,4 mmol) Phenylacetylen wurden 8 Stunden bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Die analoge Auftrennung des Rückstandes ergab auch in

diesem Fall neben nicht umgesetztem Cyclotetrasilan geringe Mengen einer Festsubstanz, die aufgrund eines Vergleichs der spektroskopischen Daten mit denen der authentischen Verbindung als 3,4,5,6-Tetra-tert-butyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetraisopropyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1 identifiziert wurde.

3600 Photolyse der 7,8-Disilabicyclo[2.2.2]octadiene

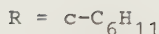
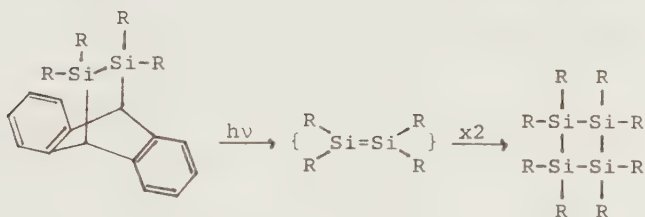
Photolyse von 7,8-Di-tert-butyl-7,8-dicyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien



0,30 g (0,58 mmol) 7,8-Di-tert-butyl-7,8-dicyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien wurden in 70 ml n-Hexan 20 Stunden bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Typ TNN 15/32 der Firma Heraeus) bestrahlt. Der nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde durch

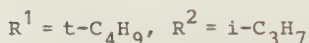
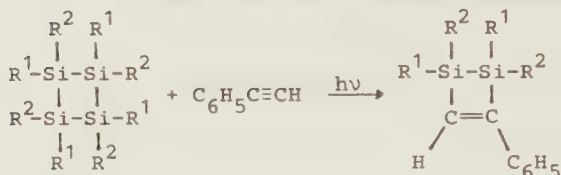
präparative HPLC über eine Polygosil-Säule 60 mit n-Heptan als Elutionsmittel aufgetrennt. Neben unumgesetzter Ausgangsverbindung und Anthracen resultierte wenig 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan, das durch den Vergleich mit einer authentischen Probe charakterisiert wurde.

Photolyse von 7,7,8,8-Tetracyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien



Die analog zum 7,8-Di-tert-butyl-7,8-dicyclohexyl-derivat vorgenommene Bestrahlung von 0,30 g (0,53 mmol) 7,7,8,8-Tetracyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien in 70 ml n-Hexan ergab neben unumgesetzter Ausgangsverbindung und Anthracen geringe Mengen einer Verbindung, die ebenfalls durch Vergleich mit einer authentischen Probe als Octacyclohexylcyclotetrasilan identifiziert wurde.

3700 Photolyse von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-
1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan



0,70 g (1,4 mmol) 1,2,3,4,-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan und 0,80 g (7,8 mmol) Phenylacetylen wurden in 80 ml Cyclopentan 22 Stunden bei 0°C mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Firma Heraeus, Typ TQ 150) bestrahlt. Nach Entfernen des Cyclopentans ergab die säulenchromatographische Auftrennung des Rückstandes an Kieselgel 60 mit Pentan als Elutionsmittel neben unumgesetztem Cyclotetrasilan 128 mg eines öligen, nicht kristallisierbaren Produktes, das aufgrund der spektroskopischen Daten als 1,2-Di-tert-butyl-3-phenyl-1,2-diisopropyl-1,2-disilacyclobuten identifiziert wurde. Destillationsversuche scheiterten an der Zersetzung der Substanz.

Elementaranalyse: $C_{22}H_{38}Si_2$ (358,73)

berechnet: C 73,66 % H 10,68 %

gefunden: C 71,52 % H 10,44 %

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6)

$\delta = 0,90 - 1,60$ ppm (m, 28H)

$\delta = 1,17$ ppm (s, 18H)

$\delta = 1,19$ ppm (s, 18H)

$\delta = 7,20 - 7,60$ ppm (m, 10H)

$\delta = 7,67$ ppm (s, 1H)

$\delta = 7,69$ ppm (s, 1H)

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6)

<u>δ ppm</u>	<u>δ ppm</u>
14,62	30,32
15,69	127,07
15,81	127,26
19,82	128,65
20,03	141,93
20,34	152,52
20,47	152,82
20,68	174,19
21,06	174,38
30,11	

IR-Spektrum (in KBR, cm^{-1})

3080 vw, 3060 vw, 3020 vw, 2940 vs, 2920 vs, 2880 vs,
 2870 vs, 1595 vw, 1575 vw, 1470 vs, 1460 s, 1440 m,
 1390 m, 1380 w, 1360 m, 1220 vw, 1175 w, 1070 w,
 1030 w, 1010 m, 995 w, 935 vw, 915 vw, 880 m,
 860 s, 820 s, 765 s, 755 vs, 690 m, 675 w,
 630 m, 575 w

Massenspektrum

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
358	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)_2Si_2(HC_2C_6H_5)^+$	24
315	$(t-C_4H_9)_2(i-C_3H_7)Si_2(HC_2C_6H_5)^+$	5
301	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)_2Si_2(HC_2C_6H_5)^+$	100
273	$(t-C_4H_9)_2HSi_2(HC_2C_6H_5)^+$	angedeutet
259	$(t-C_4H_9)(i-C_3H_7)HSi_2(HC_2C_6H_5)^+$	32
245	$(i-C_3H_7)_2HSi_2(HC_2C_6H_5)^+$	3
217	$(t-C_4H_9)H_2Si_2(HC_2C_6H_5)^+$	7
203	$(i-C_3H_7)H_2Si_2(HC_2C_6H_5)^+$	6
175		9
159		10
145		12
135		16
121		10
73	$(CH_3)_3Si^+$	34

Massenspektrum (CI, Isobutan)

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität in %
359	$C_{22}H_{39}Si_2 \quad (MH^+)$	100

3800 Zur Bildung von Disilenylnradikal-Anionen 67)

Zu einer Lösung von 5 mg 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexyldisilan in 0,4 ml Tetrahydrofuran wurde ein Überschuß an Lithium gegeben, das Röhrchen unter Schutzgas abgeschmolzen und zum Start der Reaktion 1 Stunde in ein Ultraschallbad getaucht.

Die ESR-spektroskopische Untersuchung der rotbraunen Lösung bei Raumtemperatur zeigte das Vorliegen von Radikalen an, für die folgende Parameter ermittelt wurden: g 2,0033, a_{Si} 4,89 mT; Intensitätsverhältnis Hauptsignal zu den Satelliten: 1/0,092. Die mittlere Lebensdauer bei Raumtemperatur betrug 12 Stunden.

3900 Röntgenstrukturanalysen

Die Strukturen von 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan, 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan und Octacyclohexylcyclotetrasilan wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Datensammlung erfolgte am automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2. In Tab. 10 sind einige ausgewählte Kristall- und Meßdaten zusammengestellt. Die jeweiligen Zellparameter wurden auf der Basis der angegebenen Reflexe nach dem "DOUBLE STEPSCAN-Verfahren" (Programm DF4 der Firma Stoe) bestimmt. Die Struktur wurde im Falle des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans mit MULTAN 80⁷⁰⁾ gelöst, die weitere Auswertung erfolgte in allen Fällen mit dem Programmsystem SHELX 76⁷¹⁾ auf einer Micro VAX II.

Tab. 10: Einige Kristall- und Meßdaten der Cyclosilane

	$[(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})Si]_3$	$[(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})Si]_4$	$[(c-C_6H_{11})_2Si]_4$
Kristallfarbe,	farblöse kompakte	farblöse kompakte	farblöse kompakte
-form	Platten	Platten	Platten
Abmessungen	0,4 x 0,3 x 0,1 mm	0,3 x 0,2 x 0,2 mm	0,4 x 0,3 x 0,2 mm
Meßtemperatur	297 ± 2 K	297 ± 2 K	297 ± 2 K
Anzahl der Reflexe			
für die Bestimmung			
der Zellparameter	32	34	48
Wellenlängen (Mo-K $_{\alpha}$)	71,069 pm	71,069 pm	71,069 pm
Zähltechnik	ω -2 θ -scan	ω -2 θ -scan	ω -2 θ -scan
2 θ _{max.}	48°	48°	48°
Gesamtzahl der			
Reflexe	2278	5968	1083
Beobachtete Reflexe			
(I > 1,5 σ (I))	1266	3783	
(I > 2,0 σ (I))			969

Fortführung Tab. 10:

		$[(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})Si]_3$	$[(t-C_4H_9)(c-C_6H_{11})Si]_4$	$[(c-C_6H_{11})_2Si]_4$
Verfeinerte				
Parameter ^a	156	665 ^b		108 ^c
R [%]	7,15	5,34		5,58
R _w [%]	6,08	4,50		5,83
Lösungsmethoden				
SHELX 76 ⁷¹⁾ und	direktes	direktes		direktes
MULTAN 80 ⁷⁰⁾	Verfahren	Verfahren		Verfahren

^aDie Ortsparameter der H-Atome wurden an den berechneten Positionen mit konstanten B-Werten festgehalten.

^bWegen der großen Zahl der Parameter und der relativ geringen Zahl der beobachteten Reflexe konnten nicht alle C-Atome anisotrop verfeinert werden (vgl. hierzu Tab. 13 und Tab. 14).

^cAufgrund der Fehlordnung einer Cyclohexylgruppe wurden die C-Atome dieses Ringes nicht anisotrop verfeinert (vgl. Tab. 15 und Tab. 16). Weiterhin wurde auf eine Festlegung der H-Atome im Falle der betreffenden Gruppe verzichtet.

1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotri-
silan

$C_{30}H_{60}Si_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) ⁷²⁾ mit $a = 1884,6$ (2), $b = 1737,7$ (2), $c = 1064,3$ (2) pm, $\beta = 111,03$ (1)° und $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle ($V = 3252,29$ pm³, $d_{ber.} = 1,031$ g cm⁻³).

Die Atome Si(1), Si(2) und C(1) bis C(17) besetzen allgemeine Punktlagen, alle anderen Atome die spezielle Punktlage m. In Tab. 11 und Tab. 12 sind die Ortsparameter und die thermischen Parameter der Atome des Moleküls angegeben.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexyl-
cyclotetrasilan

$C_{40}H_{80}Si_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc (Nr. 9) ⁷²⁾ mit den Gitterkonstanten $a = 1114,8$ (2), $b = 2002,0$ (2), $c = 3814,1$ (5) pm, $\beta = 91,05$ (3)° und $Z = 8$ Molekülen in der Elementarzelle ($V = 8510,42$ pm³, $d_{ber.} = 1,051$ g cm⁻³).

In Tab. 13 und Tab. 14 sind die Ortsparameter und die thermischen Parameter der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit angeführt.

Octacyclohexylcyclotetrasilan

$C_{48}H_{88}Si_4$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}$ (Nr. 82) ⁷²⁾ mit $a=b=1079,8$ (1), $c=2110,1$ (1) pm und $V = 2460,42$ pm³.

Die Elementarzelle enthält $Z = 2$ Formeleinheiten, die berechnete Dichte beträgt $1,050$ g cm⁻³.

Die Ortsparameter und die thermischen Parameter sind in Tab. 15 und Tab. 16 wiedergegeben.

Tab. 11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) für das 1,2,3-Tri-
tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan
(Standardabweichungen in Einheiten der letz-
ten angegebenen Dezimalstelle)

Atom	x	y	z
Si(1)	2338(1)	696(1)	8167(2)
Si(2)	2726(1)	0000(0)	10278(2)
C(1)	3155(3)	1069(3)	7682(6)
C(2)	3547(4)	1803(3)	8416(6)
C(3)	4281(4)	1982(4)	8148(6)
C(4)	4119(4)	2043(4)	6651(7)
C(5)	3735(4)	1326(5)	5908(7)
C(6)	2995(4)	1162(4)	6158(6)
C(7)	1454(3)	1350(4)	7573(7)
C(8)	1657(5)	2156(5)	7966(13)
C(9)	1112(5)	1321(7)	6063(8)
C(10)	840(4)	1109(5)	8072(9)
C(11)	1982(5)	0000(0)	11123(9)
C(12)	1949(4)	716(4)	11919(6)
C(13)	1223(4)	723(4)	12271(7)
C(14)	1175(5)	0000(0)	13029(10)
C(15)	3753(4)	0000(0)	11546(8)
C(16)	4343(5)	0000(0)	10870(9)
C(17)	3898(4)	719(5)	12411(8)

Tab. 12: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\exp - 2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$) von 1,2,3-Tri-tert-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle) [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	45(1)	44(1)	47(1)	-1(1)	16(1)	4(1)
Si(2)	47(2)	41(2)	50(2)	0(0)	23(1)	0(0)
C(1)	51(4)	43(4)	44(4)	0(3)	16(3)	2(3)
C(2)	78(5)	45(4)	51(4)	-7(4)	28(4)	-6(4)
C(3)	69(5)	63(5)	63(5)	-1(4)	23(4)	-17(4)
C(4)	83(5)	80(6)	76(5)	11(5)	38(4)	-14(5)
C(5)	100(6)	99(7)	60(5)	-9(5)	45(4)	-32(5)
C(6)	74(5)	73(5)	48(4)	-6(4)	20(4)	-21(4)
C(7)	46(4)	66(5)	65(5)	7(4)	14(4)	8(4)
C(8)	77(6)	74(7)	405(22)	-55(10)	32(10)	34(6)
C(9)	124(8)	301(16)	83(7)	66(9)	28(6)	141(10)
C(10)	76(6)	148(9)	162(9)	82(7)	64(6)	52(6)
C(11)	54(6)	44(6)	68(7)	0(0)	29(5)	0(0)
C(12)	75(0)	56(4)	74(5)	-10(4)	44(3)	1(4)
C(13)	81(5)	74(5)	92(5)	-4(5)	53(5)	7(5)
C(14)	64(7)	95(9)	68(7)	0(0)	40(6)	0(0)
C(15)	51(6)	53(6)	49(6)	0(0)	24(5)	0(0)
C(16)	44(5)	89(8)	60(6)	0(0)	15(5)	0(0)
C(17)	48(4)	193(10)	131(7)	-104(7)	12(5)	-10(5)

Tab. 13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Molekül 1 des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	665(0)	1215(1)	1510(0)	30(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
Si(2)	893(2)	1371(1)	881(1)	34(1)	32(1)	29(2)	2(1)	2(1)	-3(1)
Si(3)	624(2)	164(1)	832(1)	35(1)	32(1)	35(2)	-8(1)	-1(1)	-3(1)
Si(4)	1304(2)	51(1)	1441(1)	32(1)	26(1)	42(2)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(1)	-1075(6)	1268(4)	1570(2)	32(5)	25(5)	28(5)	-8(4)	-1(4)	4(4)
C(2)	-1678(6)	805(4)	1833(2)	25(5)	46(6)	56(6)	8(5)	25(4)	-2(4)
C(3)	-3050(7)	834(5)	1802(3)	33(5)	61(7)	73(7)	9(6)	8(5)	-10(5)
C(4)	-3525(8)	1547(5)	1837(3)	37(5)	69(7)	58(5)	-23(6)	1(5)	15(5)
C(5)	-2908(8)	2010(5)	1586(3)	50(6)	57(7)	67(8)	-4(6)	3(5)	21(5)
C(6)	-1550(7)	1981(4)	1633(2)	37(5)	36(5)	48(6)	2(4)	3(5)	4(4)
C(7)	1451(7)	1775(4)	1866(2)	36(2)					
C(8)	2823(7)	1659(4)	1892(2)	49(2)					

Fortführung Tab. 13:

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C (9)	948 (7)	1599 (4)	2229 (2)	49 (2)					
C (10)	1261 (8)	2534 (4)	1799 (2)	49 (2)					
C (11)	2548 (7)	1579 (4)	770 (2)	40 (5)	43 (6)	35 (6)	10 (4)	-1 (4)	1 (4)
C (12)	2877 (7)	1597 (5)	382 (2)	44 (6)	63 (7)	44 (6)	-4 (5)	10 (5)	-13 (5)
C (13)	4249 (9)	1590 (6)	340 (3)	60 (7)	88 (9)	89 (9)	-4 (8)	30 (7)	-2 (7)
C (14)	4837 (9)	2159 (6)	534 (3)	43 (6)	92 (9)	92 (10)	15 (8)	18 (6)	-12 (6)
C (15)	4455 (8)	2181 (5)	915 (3)	51 (7)	63 (7)	70 (8)	12 (6)	-20 (6)	-21 (5)
C (16)	3101 (7)	2201 (4)	952 (2)	43 (6)	54 (6)	55 (7)	-6 (5)	-5 (5)	-14 (5)
C (17)	-175 (7)	1986 (4)	626 (2)	39 (2)					
C (18)	-1496 (7)	1927 (4)	725 (2)	50 (3)					
C (19)	-125 (8)	1830 (5)	226 (2)	54 (3)					
C (20)	221 (8)	2702 (5)	687 (3)	61 (3)					
C (21)	-1073 (7)	-44 (4)	828 (2)	38 (5)	31 (5)	35 (5)	1 (4)	3 (4)	-5 (4)
C (22)	-1454 (7)	-773 (4)	928 (2)	41 (6)	40 (6)	57 (6)	9 (5)	-6 (5)	-7 (5)

Fortführung Tab. 13:

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C (23)	-2764 (8)	-799 (5)	1006 (3)	57 (6)	46 (6)	64 (7)	8 (6)	2 (5)	-24 (5)
C (24)	-3539 (8)	-561 (5)	694 (3)	36 (6)	66 (7)	87 (9)	4 (6)	8 (6)	-13 (5)
C (25)	-3138 (8)	123 (5)	570 (3)	46 (6)	79 (8)	77 (8)	10 (7)	-23 (5)	-4 (6)
C (26)	-1816 (7)	147 (5)	497 (2)	42 (6)	61 (7)	56 (7)	3 (6)	-11 (5)	-2 (5)
C (27)	1423 (7)	-294 (4)	450 (2)	48 (3)					
C (28)	956 (8)	-12 (5)	96 (3)	68 (3)					
C (29)	2801 (7)	-212 (5)	464 (2)	58 (3)					
C (30)	1145 (9)	-1051 (5)	473 (3)	77 (3)					
C (31)	297 (7)	-544 (4)	1707 (2)	34 (5)	32 (5)	30 (5)	2 (4)	-11 (4)	2 (4)
C (32)	505 (7)	-1296 (4)	1650 (2)	39 (5)	28 (5)	57 (6)	0 (5)	-3 (5)	-10 (4)
C (33)	-544 (8)	-1708 (4)	1806 (3)	59 (6)	33 (6)	63 (7)	0 (5)	7 (5)	-8 (5)
C (34)	-671 (9)	-1557 (5)	2185 (3)	62 (6)	57 (7)	57 (7)	14 (6)	-5 (5)	-17 (6)
C (35)	-809 (8)	-808 (4)	2259 (2)	74 (7)	48 (6)	35 (6)	4 (5)	1 (5)	6 (6)
C (36)	230 (7)	-415 (4)	2109 (2)	45 (6)	51 (6)	43 (6)	17 (5)	-2 (5)	-9 (5)

Fortführung Tab. 13:

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C (37)	2986 (7)	-201 (4)	1529 (2)	42 (2)					
C (38)	3232 (8)	-233 (5)	1927 (2)	61 (3)					
C (39)	3263 (8)	-896 (4)	1379 (2)	55 (3)					
C (40)	3889 (8)	286 (4)	1362 (2)	51 (3)					

Tab. 14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Molekül 2 des 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilans (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(5)	2722(2)	6529(1)	3416(1)	31(1)	30(1)	31(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
Si(6)	573(2)	6248(1)	3408(1)	30(1)	28(1)	37(2)	0(1)	0(1)	-5(1)
Si(7)	722(2)	6047(1)	4040(1)	37(1)	31(1)	35(2)	3(1)	2(1)	-5(1)
Si(8)	2451(2)	6796(1)	4032(1)	35(1)	32(1)	30(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
C(41)	3048(6)	7316(4)	3140(2)	24(4)	31(5)	45(6)	3(4)	2(4)	-3(4)
C(42)	4345(7)	7589(4)	3173(2)	36(5)	32(5)	43(6)	6(4)	2(4)	-11(4)
C(43)	4430(8)	8281(4)	3010(2)	46(6)	54(6)	52(7)	4(5)	-2(5)	-8(5)
C(44)	3997(8)	8291(5)	2632(2)	68(7)	49(6)	63(8)	18(6)	11(6)	-2(5)
C(45)	2739(8)	7994(4)	2594(2)	51(6)	68(7)	35(6)	11(5)	-7(4)	1(5)
C(46)	2671(7)	7294(4)	2750(2)	43(6)	44(6)	26(5)	6(4)	5(4)	2(4)
C(47)	3890(7)	5832(4)	3298(2)	49(2)					
C(48)	3625(8)	5156(4)	3466(2)	47(3)					

Fortführung Tab. 14:

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C (49)	3931 (8)	5746 (5)	2902 (2)	61 (3)					
C (50)	5185 (8)	6038 (5)	3428 (3)	63 (3)					
C (51)	-377 (7)	7066 (4)	3376 (2)	38 (5)	34 (5)	48 (6)	-5 (4)	-1 (4)	-5 (4)
C (52)	-51 (7)	7610 (4)	3116 (2)	38 (5)	51 (6)	49 (6)	11 (5)	5 (4)	12 (5)
C (53)	-734 (8)	8254 (4)	3181 (3)	45 (6)	48 (6)	65 (7)	17 (5)	2 (5)	0 (5)
C (54)	-2077 (8)	8140 (5)	3164 (3)	60 (7)	76 (8)	68 (8)	5 (6)	-5 (6)	27 (6)
C (55)	-2427 (8)	7594 (5)	3415 (3)	33 (6)	60 (7)	96 (9)	-10 (7)	1 (5)	2 (5)
C (56)	-1758 (7)	6948 (4)	3349 (3)	38 (5)	49 (6)	58 (6)	1 (5)	-7 (5)	4 (5)
C (57)	-51 (7)	5617 (4)	3060 (2)	43 (2)					
C (58)	-1282 (8)	5327 (5)	3158 (2)	57 (3)					
C (59)	809 (8)	5021 (5)	2996 (3)	64 (3)					
C (60)	-166 (8)	5974 (5)	2709 (2)	62 (3)					
C (61)	1287 (7)	5154 (4)	4135 (2)	50 (5)	43 (6)	34 (5)	-5 (5)	7 (4)	-9 (5)
C (62)	554 (8)	4579 (4)	3962 (2)	63 (6)	33 (6)	55 (7)	6 (5)	-3 (6)	-4 (5)

Fortführung Tab. 14:

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C (63)	1248 (10)	3928 (5)	3977 (3)	95 (8)	44 (6)	56 (7)	3 (6)	-3 (6)	-5 (6)
C (64)	1585 (10)	3726 (5)	4344 (3)	88 (8)	45 (7)	88 (9)	-1 (7)	-6 (7)	3 (6)
C (65)	2251 (9)	4297 (5)	4540 (3)	79 (8)	45 (6)	80 (8)	14 (6)	-13 (6)	5 (6)
C (66)	1546 (8)	4948 (4)	4517 (2)	73 (7)	45 (6)	43 (6)	7 (5)	-8 (5)	2 (6)
C (67)	-630 (7)	6237 (4)	4345 (2)	47 (2)					
C (68)	-1573 (8)	5676 (5)	4307 (3)	67 (3)					
C (69)	-211 (8)	6284 (5)	4727 (2)	58 (3)					
C (70)	-1331 (8)	6887 (4)	4254 (3)	60 (3)					
C (71)	1921 (7)	7713 (4)	4037 (2)	43 (5)	38 (5)	27 (5)	-4 (4)	-7 (4)	-9 (4)
C (72)	1328 (8)	7968 (4)	4376 (2)	68 (6)	34 (5)	42 (6)	-3 (5)	14 (5)	9 (5)
C (73)	627 (8)	8617 (5)	4297 (2)	74 (7)	47 (6)	49 (6)	-9 (5)	22 (5)	5 (6)
C (74)	1448 (9)	9155 (5)	4157 (3)	70 (7)	40 (6)	90 (9)	-9 (6)	3 (6)	2 (6)
C (75)	2160 (8)	8917 (4)	3847 (3)	62 (6)	36 (6)	67 (7)	5 (5)	9 (6)	-21 (5)
C (76)	2825 (7)	8262 (4)	3927 (2)	45 (6)	31 (5)	47 (6)	-3 (4)	-4 (4)	-5 (4)

Fortführung Tab. 14:

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C (77)	3723 (8)	6652 (4)	4384 (2)	49 (3)					
C (78)	4262 (8)	5941 (5)	4362 (3)	62 (3)					
C (79)	3235 (9)	6748 (5)	4749 (3)	71 (3)					
C (80)	4756 (9)	7159 (5)	4326 (3)	82 (4)					

Tab. 15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von Octacyclohexyl-
cyclotetrasilan (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z
Si	1249 (1)	906 (1)	4904 (1)
C (1)	2299 (5)	1794 (5)	5483 (3)
C (2)	2405 (7)	3173 (5)	5329 (3)
C (3)	3053 (7)	3879 (6)	5860 (4)
C (4)	4313 (7)	3318 (8)	6003 (4)
C (5)	4230 (7)	1940 (8)	6125 (4)
C (6)	3587 (6)	1277 (6)	5595 (3)
C (7)	1708 (12)	931 (13)	4016 (6)
C (8)	1205 (13)	2137 (13)	3672 (6)
C (9)	1534 (15)	2210 (17)	2962 (8)
C (10)	2948 (19)	2095 (19)	2851 (10)
C (11)	3480 (15)	898 (15)	3212 (8)
C (12)	3108 (7)	925 (6)	3913 (4)
C (7')	1754 (12)	1393 (14)	4077 (6)
C (8')	820 (14)	1077 (16)	3559 (7)
C (9')	1217 (15)	1654 (15)	2897 (8)
C (10')	2550 (17)	1429 (18)	2727 (9)
C (11')	3477 (18)	1654 (19)	3274 (9)

Tab. 16: Koeffizienten der anisotropen bzw. isotropen
(U) Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Octa-
cyclohexylcyclotetrasilan (Standardabweichungen)

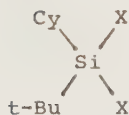
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si	32 (1)	34 (1)	2 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (1)	35 (3)	38 (3)	50 (3)	-2 (3)	-2 (3)	-5 (2)
C (2)	59 (4)	38 (3)	77 (4)	1 (3)	-5 (3)	-12 (3)
C (3)	76 (5)	48 (4)	74 (5)	-8 (4)	-4 (4)	-15 (4)
C (4)	56 (4)	98 (6)	78 (5)	-36 (5)	-1 (4)	-26 (4)
C (5)	53 (4)	90 (6)	75 (5)	-19 (4)	-15 (4)	8 (4)
C (6)	40 (4)	54 (4)	74 (4)	-6 (3)	-8 (3)	1 (3)

Atom	U
C (7)	47 (4)
C (8)	59 (3)
C (9)	72 (4)
C (10)	94 (6)
C (11)	69 (4)
C (12)	63 (2)
C (7*)	41 (3)
C (8*)	69 (4)
C (9*)	64 (4)
C (10*)	85 (5)
C (11*)	85 (5)

4000 Zusammenfassung

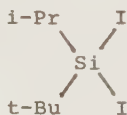
In Fortführung vorangegangener Arbeiten zur Synthese des Tetra-tert-butylidisilens^{9, 27)} und des Hexa-tert-butylcyclotrisilans¹⁶⁾ durch reduktive Enthalo- genierung tert-butylsubstituierter Dihalogenmono- und Dihalogendisilane war in der vorliegenden Arbeit zu prüfen, inwieweit der Ersatz einer tert-Butyl- gruppe pro Siliciumatom durch weniger anspruchsvolle Alkylsubstituenten die Stabilität eines Disilens bzw. die Ringgröße und die Eigenschaften gebildeter Cyclosilane beeinflusste. Als besonders geeignete Substituenten erschienen die etwas weniger raumer- füllende und zudem konformativ bewegliche Cyclo- hexylgruppe und die Isopropylgruppe.

Die als Edukte benötigten Dihalogensilane (1,2) und 1,2-Dihalogendisilane (3,4,5) konnten problemlos durch schrittweise Alkylierung von Trichlorsilan, Kupplung zum Disilan durch Wurtz-analoge Synthese und einen Wasserstoff-Halogen austausch in guten bis sehr guten Ausbeuten gewonnen werden.

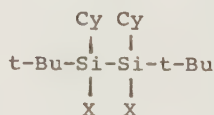


(1a, X = Cl

1b, X = I)



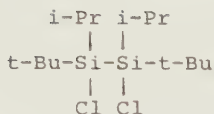
(2)



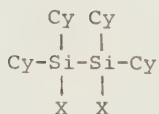
(3a, X = Cl,

3b, X = Br,

3c, X = I)

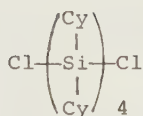


(4)



(5a, X = Cl

5b, X = I)

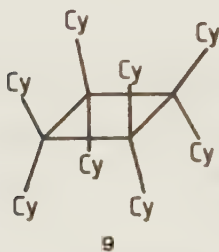
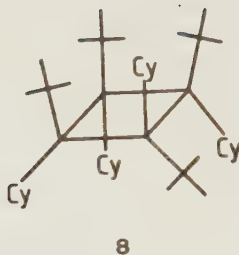
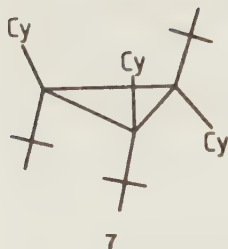


(6)

Durch Kupplung zweier Moleküle von 5a und nachfolgende Chlorierung gelang die Darstellung des Tetrasilans 6.

Die durchgeführten Enthalogenierungen der Verbindungen mit Alkalimetallen bzw. Naphthalin/Alkalimetall-Addukten bestätigten, daß die Reaktivität von Mono- und Disilanen nicht nur durch die Art der Organylliganden, sondern auch durch die Art der Abgangsgruppen und die Reaktionsbedingungen geprägt sein kann.

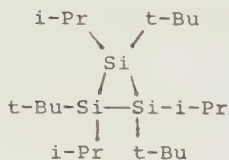
So resultierten bei den Umsetzungen von 1a, 4 und 5a mit Lithium bei Raumtemperatur im wesentlichen acyclische Di- und Polysilane, während die Enthalogenierung von 3a zur gleichzeitigen Bildung des Cyclotri- und Cyclotetrasilans (7,8) führte. Die reduktive Cyclisierung von 6 mit Kalium ergab nahezu quantitativ den Vierring 9.



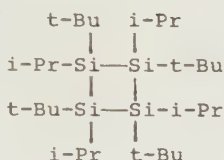
Die Röntgenstrukturanalysen der Cyclosilane (7,8,9) ermöglichten unter Einbeziehung der Daten bereits bekannter Ringe Aussagen über den sterischen Einfluß der Substituenten in bezug auf die Bindungsabstände und Bindungswinkel innerhalb der Ringsysteme. Weiterhin konnte im Falle von 7 und 8 das Vorliegen der cis-trans- bzw. cis-cis-trans-Form im festen Zustand bestätigt werden.

Einen einfacheren Reaktionsverlauf zeigten die Enthalogenierungen mit Naphthalin/Alkalimetallen bei -78°C . Ausgehend von den Diiodsilanen (1b, 2) wurden hier die Cyclotrisilane (7,10) erhalten, während im

Fälle der Dihalogendisilane (3b,4) die Cyclotetrasilane (8,11) resultierten.



(10)



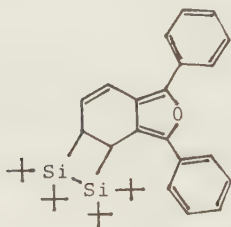
(11)

Die bevorzugte Bildung der Vierringe aus den Dihalogendisilanen kann unter den gewählten Reaktionsbedingungen durch das intermediäre Auftreten der entsprechenden Disilene und deren nachfolgende [2+2]-Cycloaddition erklärt werden. Gestützt wurde diese Deutung des Reaktionsverlaufs durch ESR-spektroskopische Untersuchungen ⁶⁷⁾, die bei der Umsetzung von 3a mit überschüssigem Lithium für das Vorliegen eines langlebigen Disilenylnradikalanions sprachen.

Elektronenanregungsspektren der synthetisierten Cyclosilane (7-11) bestätigten die direkte Korrelation zwischen der Ringgröße und der Lage der auftretenden Absorptionsmaxima. So war mit abnehmender Ringgröße eine Rotverschiebung der charakteristischen Banden im UV-Spektrum zu beobachten.

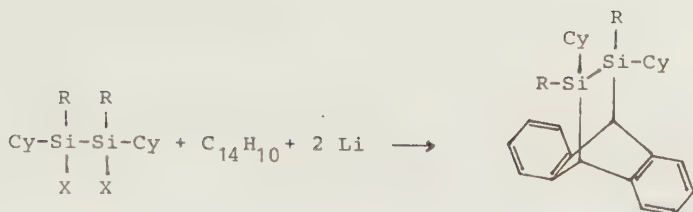
Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit bestand im Abfangen der als Zwischenstufen postulierten Disilene durch geeignete Reagenzien.

In diesem Zusammenhang resultierte durch Umsetzung des 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilans mit Naphthalin/Natrium und nachfolgende Einwirkung von 1,3-Diphenylisobenzofuran eine Verbindung, die als [2+2]-Cycloaddukt (12) aus Tetra-tert-butyldisilen und 1,3-Diphenylisobenzofuran identifiziert wurde.



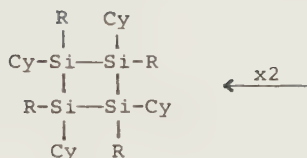
(12)

Die Enthalogenie von 3a, 3c und 5a, 5b mit Lithium in Gegenwart von Anthracen ergab in allen Fällen als Abfangprodukte die 2,3:5,6-Dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene (13), deren photochemisch induzierter Retrodienprozeß neben Anthracen zur Bildung der Cyclotetrasilane (8,9) führte.



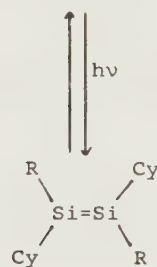
(13a, R = t-Bu

13b, R = Cy)

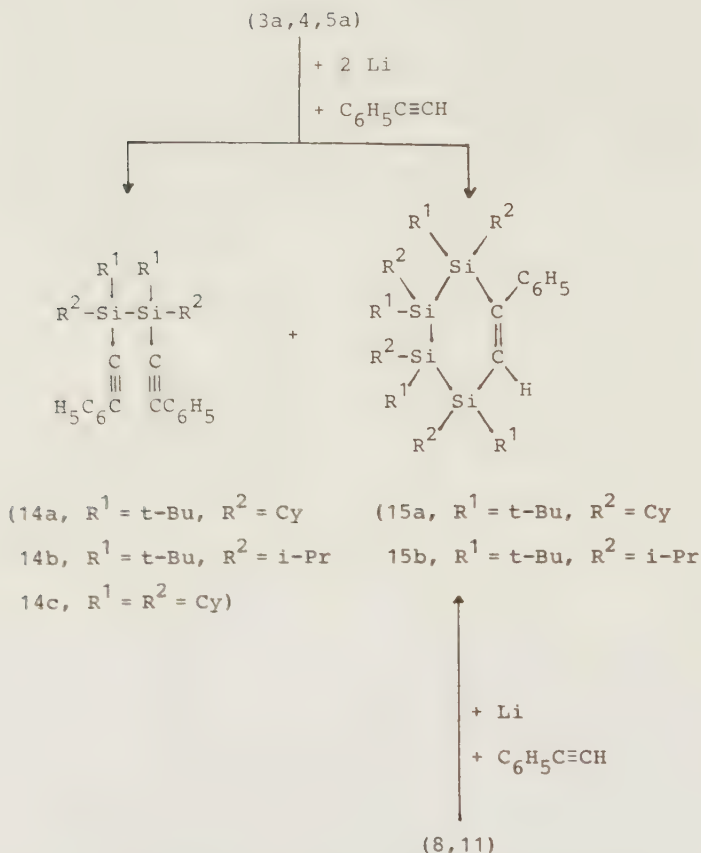


(8, R = t-Bu

9, R = Cy)



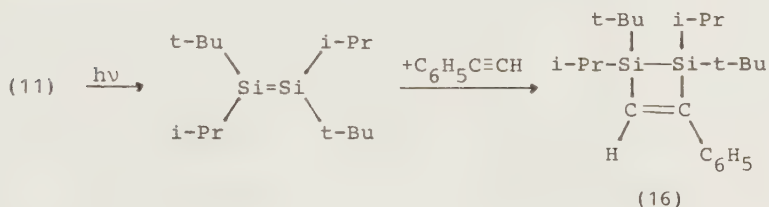
Bei der Enthalogenisierung der Dihalogendisilane (3a, 4, 5a) mit Lithium in Gegenwart von Phenylacetylen bildeten sich überraschend die 1,2-Bis(phenylethynyl)disilane (14) und im Falle von 3a und 4 zusätzlich die 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexene (15).



Die Mitbildung der Sechsringe (15) kann am besten über eine Enthalogenerung der Dihalogendisilane 3a und 4, gefolgt von einer [2+2]-Cycloaddition zu den Cyclotetrasilanen (8,11) und einer Zweiatom-Insertion in diese Vierringe gedeutet werden. Die Richtigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsablaufs wurde durch die Tatsache bestätigt, daß bei der Umsetzung der Cyclotetrasilane (8,11) mit Lithium und

Phenylacetylen ebenfalls die Tetrasilacyclohexene (15) resultierten.

Einen weiteren Beweis für die intermediäre Bildung eines tetraalkylsubstituierten Disilens lieferte die Photolyse des Cyclotetrasilans (11). In Gegenwart von Phenylacetylen resultierte als Abfangprodukt das entsprechende Disilacyclobuten (16).



5000 Literaturverzeichnis

- 1) F.S. Kipping,
Proc. Chem. Soc., 27 (1911) 143.
- 2) D.N. Roark und G.J.D. Peddle,
J. Am. Chem. Soc., 94 (1971) 5837.
- 3) H. Sakurai, Y. Nakadaira und T. Kobayashi,
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 487.
- 4) R. West, M.J. Fink und J. Michl,
Science, 214 (1981) 1343.
- 5) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally
und J.F. Blount,
J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1150.
- 6) S. Masamune, S. Murakami, J.T. Snow, H. Tobita
und D.J. Williams,
Organometallics, 3 (1984) 333.
- 7) M.J. Michalczyk, R. West und J. Michl,
J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 821;
Organometallics, 4 (1985) 826.
- 8) Übersichten:
R. West,
Pure Appl. Chem., 56 (1984) 163.
A.H. Cowley,
Polyhedron, 3 (1984) 389.
R. West,
Science, 225 (1984) 1109.
G. Raabe und J. Michl,
Chem. Rev., 85 (1985) 419.

- 9) M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom,
Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1695.
- 10) S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita,
Organometallics, 2 (1983) 1464.
- 11) M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller,
R. West und J. Michl,
Organometallics, 3 (1984) 793.
- 12) Übersichten:
R. West und E. Carberry,
Science, 189 (1975) 179.
E. Hengge,
J. Organomet. Chem. Library, 9 (1979) 261.
R. West,
Pure Appl. Chem., 54 (1981) 1041.
R. West,
in Comprehensive Organometallic Chemistry,
G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford
1982, Vol. 2, S. 365.
- 13) S. Masamune, H. Tobita und S. Murakami,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6524.
- 14) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 781.
- 15) H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai und
M. Goto,
J. Organomet. Chem., 271 (1984) 225.

- 16) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und
H.G. von Schnering,
Angew. Chem., 96 (1984) 311;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 302.
- 17) M. Weidenbruch,
Comments Inorg. Chem., 5 (1986) 247.
- 18) S. Murakami, S. Collins und S. Masamune,
Tetrahedron Lett., 25 (1984) 2131.
- 19) H. Watanabe, M. Kougo und Y. Nagai,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 66.
- 20) A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl,
J. Organomet. Chem., 282 (1984) 305.
- 21) M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters und
H.G. von Schnering,
J. Organomet. Chem., 314 (1986) 25.
- 22) M. Weidenbruch und A. Schäfer,
J. Organomet. Chem., 269 (1984) 231.
- 23) M. Weidenbruch, B. Flintjer und A. Schäfer,
Silicon, Germanium, Tin Lead Comp., 9
(1986) 19.
- 24) H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama und
Y. Nagai,
J. Organomet. Chem., 216 (1981) C 45.
- 25) C.W. Carlson und R. West,
Organometallics, 2 (1983) 1801.

- 26) H. Watanabe und Y. Nagai,
in Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry, H. Sakurai (Ed.), Ellis Horwood Ltd., Chichester 1985, S. 107.
- 27) K.-L. Thom,
Diplomarbeit, Universität Oldenburg 1983.
- 28) H. Watanabe, M. Aoki, N. Sakurai, K. Watanabe und Y. Nagai,
J. Organomet. Chem., 160 (1978) C 1.
- 29) L.J. Tyler, L.H. Sommer und F.C. Whithmore,
J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2876.
- 30) F. Metras und J. Valade,
Bull. Soc. Chem. Fr., (1965) 1423.
- 31) M. Weidenbruch und W. Peter,
Angew. Chem., 87 (1975) 670;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 642.
- 32) M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Hägele und W. Peters,
J. Organomet. Chem., 90 (1975) 145.
- 33) Französisches Patent, Nr. 1, 179740, zitiert nach V. Bazant, V. Chvalosky und J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Vol. 2, 160, Academic Press, New York 1965.
- 34) A.D. Petrov, N.P. Smetankina und G. Nikishin,
Zh. Obshch. Khim., 25 (1955) 2332.

- 35) R.A. Miller,
Diss. Abstr., 17 (1957) 2847.
- 36) W.H. Nebergall und O.H. Johnson,
J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 4022.
- 37) A. Schäfer,
Dissertation, TH Aachen 1980.
- 38) M. Weidenbruch und W. Peter,
J. Organomet. Chem., 84 (1975) 151.
- 39) K. Triplett und M.D. Curtis,
J. Organomet. Chem., 107 (1976) 23.
- 40) S.G. Baxter, D.A. Dougherty, J.P. Hummel,
J.F. Blount und K. Mislow,
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7795.
- 41) M. Weidenbruch und A. Schäfer,
Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp.,
7 (1983) 127.
- 42) H. Watanabe, J. Inose, K. Fukushima, Y. Kougo
und Y. Nagai,
Chem. Lett., (1983) 1711.
- 43) H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama,
K. Yoshizumi und Y. Nagai,
Organometallics, 3 (1984) 141.
- 44) A. Katti, C.W. Carlson und R. West,
J. Organomet. Chem., 271 (1984) 353.

- 45) H. Matsumoto, K. Takatsuna, M. Minemura,
Y. Nagai und M. Goto,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1366.
- 46) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und
K. Peters,
Angew. Chem., 98 (1986) 100;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 79.
- 47) M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und
H.G. von Schnering,
Angew. Chem., im Druck.
- 48) H.G. von Schnering,
unveröffentlicht, zitiert in Lit. 47.
- 49) Houben Weyl, Methoden der anorganischen
Chemie, Band XIII/1, Metallorganische Ver-
bindungen, Seite 377, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1970.
- 50) S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7776.
- 51) C.L. Wadsworth, R. West, Y. Nagai, H. Watanabe,
H. Matsumoto und T. Muraoka,
Chem. Lett., (1985) 1525.
- 52) H. Watanabe, K. Yoshizumi, T. Muraoka, M. Kato,
Y. Nagai und T. Sato,
Chem. Lett., (1985) 1683.
- 53) F. Shafiee und R. West,
Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp., 9 (1986) 1.

- 54) W.G. Boberski und A.L. Allred,
J. Organomet. Chem., 88 (1975) 65.
- 55) P. Trefonas III, J.R. Damewood, Jr., R. West
und R.D. Miller,
Organometallics, 4 (1985) 1318.
- 56) F.K. Cartledge,
Organometallics, 2 (1983) 425.
- 57) J.C. Dewar, S. Murakami, J.T. Snow, S. Collins
und S. Masamune,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 892.
- 58) C.J. Hurt, J.C. Calabrese und R. West,
J. Organomet. Chem., 91 (1975) 273.
- 59) H. Matsumoto, M. Minemura, K. Takatsuma,
Y. Nagai und M. Goto,
Chem. Lett., (1985) 1005.
- 60) M.J. Fink, D.J. DeYoung, R. West und J. Michl,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1070.
- 61) Z. Nakadaira, R. Sato und H. Sakurai,
Chem. Lett., (1985) 643.
- 62) D. Seyferth, E.W. Goldman und J. Escudie,
J. Organomet. Chem., 271 (1984) 337.
- 63) H. Matsumoto, T. Arai, H. Watanabe und
Y. Nagai,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 724.

- 64) Y.S. Chen und P.P. Gaspar,
Organometallics, 1 (1982) 1410.
- 65) M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer und
J.K. Blum,
Chem. Ber., 118 (1985) 107.
- 66) M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters und
H.G. von Schnering,
Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 601.
- 67) K. Kramer,
Dissertation, Universität Oldenburg 1986.
- 68) A. Karipides,
Inorg. Chem., 17 (1978) 2604.
- 69) H. Gilman und F. Schulze,
J. Am. Chem. Soc., 47 (1925) 2002.
- 70) P. Main, MULTAN 80,
A System of Computer Programs for the Auto-
matic Solution of Crystal Structures from
X-Ray Diffraction Data, Department of Physics,
University of York, York, England 1980.
- 71) G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal
Structure Determination, University of Cam-
bridge, England 1976.
- 72) International Tables for X-Ray Crystallo-
graphie, Bd. III, Kynoch Press, Birmingham
1968.

Ich danke Herrn H. Kruse für die Unterstützung bei analytisch-technischen Problemstellungen und Herrn W. Schwarting für die Aufnahme der Massenspektren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Pohl und Herrn Dipl.-Chem. W. Saak für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Lebenslauf

Name:	Thom
Vorname:	Karl-Ludwig
geboren:	am 16.01.1957 in Petersdorf-Bösel als Sohn der Eheleute Willi und Marga Thom, geb. Kosanke
Familienstand:	ledig
Ausbildung:	
1963 - 1966	Volksschulbesuch in Bösel
1966 - 1975	Besuch des Albertus-Magnus-Gymnasiums in Friesoythe
09. Mai 1975	Abitur
Oktober 1975	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Oldenburg
24. April 1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
30. August 1983	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
September 1983	Beginn der Dissertation im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Weidenbruch
Seit September 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie

